

**SZÉNSTRUKTÚRÁK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ATOMI ERŐ
MIKROSZKÓPOS TANULMÁNYOZÁSA**

Doktori (PhD) értekezés

írta:

MECHLER ÁDÁM ISTVÁN

SZTE

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged, 2000

TARTALOM

1. BEVEZETÉS	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1 A SZÉN ÉS MÓDOSULATAI	5
2.1.1 A szén mint kémiai elem, hibridállapotok	5
2.1.2 A gyémánt	6
2.1.3 A grafit	7
2.1.4 A szén fázisdiagram	8
2.1.5 Fullerének, nanocsövek	9
2.1.6 A szén amorf és polikristályos módosulatai	10
2.2 IMPULZUSLÉZERES BESUGÁRZÁS	12
2.2.1 Lézeres anyageltávolítás (abláció)	12
2.2.2 Lézeres olvasztás	15
2.3 FELÜLETVIZSGÁLATI MÓDSZEREK	17
2.3.1 Atomi erő mikroszkópia	18
2.3.1.1 Működési elv	18
2.3.1.2 Tú-felszín kölcsönhatás	19
2.3.1.3 Az AFM üzemmódjai	22
2.3.1.4 Nem rezgetett üzemmódok	23
2.3.1.5 Rezgetett üzemmódok	26
2.3.2 Raman spektroszkópia	28
2.3.3 Egyéb, szénfilmek vizsgálatára használatos analitikai módszerek	30
2.4 PROBLÉMAFELVETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK	32
3. EREDMÉNYEK	34
3.1 ATOMI ERŐ MIKROSZKÓP LEKÉPEZÉSI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA OXIDATÍV MARATÁSNAK ALÁVETETT HOPG FELSZÍNEN MINT MINTASTRUKTÚRÁN	34
3.1.1 Kísérleti elrendezés	34
3.1.2 Az atomi erő mikroszkóp egyes leképezési hibái	36

3.1.3 Megnövekedett súrlódási, adhéziós és vonzó erők mérése maratási gödrök peremein	42
3.2 LÉZERREL BESUGÁRZOTT GRAFIT FELSZÍN VIZSGÁLATA	48
3.2.1 Kísérleti elrendezés	49
3.2.2 Soklövéses vizsgálatok 193 nm hullámhosszon	50
3.2.3 Egylövéses vizsgálatok 193 és 248 nm hullámhosszakon	57
3.2.4 A felszínhez gyengén kötött, porszerű anyag láthatósága atomi erő mikroszkópiával	63
4. TÉZISSZERŰ ÖSSZEFOGLALÁS	66
5. SUMMARY	68
6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	71
7. A TÉZISEK ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK	72
8. IRODALOMJEGYZÉK	73

1. BEVEZETÉS

Napjaink gyorsuló ütemű technikai fejlődése egyre erősebb ösztönző tényező a tudomány felé. A vezető ipari ágazatok, így az elektronika és a járműipar egyre komplexebb technológiákat alkalmaznak, speciális tulajdonságú anyagok előállítását és megmunkálását valósítják meg. A fejlődés jelenlegi ütemének fenntartása, valamint a technika révén elért életminőség megtartása érdekében a felhasznált anyagok és alkalmazott módszerek alaposabb megismerésére van szükség. Az e téren felmerülő kihívásokkal és kérdésekkel többek között a – számos, főként fizikai és kémiai kutatási területeket felölelő – anyagtudomány foglalkozik.

Az anyagtudomány egyik jelentős területe vékonyrétegek előállításával és jellemzésével foglalkozik, melyek mechanikai, optikai, kémiai tulajdonságai megfelelő eljárásokkal széles tartományban hangolhatók. Az e területen végzett kutatások főként az előállítási/kezelési módszerek és az anyagok megváltozott tulajdonságainak vizsgálatára irányulnak. Előbbi egy jelentős ága a lézeres anyagmegmunkálás, utóbbira jellemző példa a napjainkban egyre szélesebb körben használatos pásztázó szonda mikroszkópia.

A lézeres anyagmegmunkálás az első, gazdaságosan üzemeltethető lézerek megjelenése óta alkalmazott és kutatott terület. Lézeres besugárzással nem csak a kezelt tárgy geometriája, hanem anyagi struktúrája is megváltoztatható. Habár eddig is óriási ismeretanyagot halmoztak fel e témában, az újabb, egyre nagyobb teljesítménysűrűségű lézerek ill. az optikai feloldási határt közelítő, sőt speciális esetekben meghaladó leképezési módszerek elterjedése, valamint a megmunkált anyagok közel atomos feloldású vizsgálatára alkalmas eljárások megjelenése számos újabb kérdést vet fel.

Mikro- és nanométeres méretekben lézerrel megmunkált felszínek vizsgálatára elterjedt módszer az atomi erő mikroszkópia (Atomic Force Microscopy, AFM). A kereskedelemben kapható készülékek képesek akár atomi feloldású topográfiai feloldás elérésére és különböző anyagi jellemzők (súrlódási együttható, adhéziós erő, Young-modulus, stb.) feltérképezésére. Az AFM ábrák értelmezése során azonban gyakran okoz nehézséget az egymást fedő effektusok (pl. Coulomb és van der Waals

vonzó erők, súrlódás- és topográfia-indukált laterális erők) megkülönböztetése, ami szükségessé teszi a készülék működésének, leképezési hibáinak vizsgálatát.

Dolgozatom témaválasztása e két területhez kapcsolódik, melyek között a kapcsolatot a vizsgált anyag: a nagyorientáltágú pirolitikus grafit (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) biztosítja. A különböző szénmódosulatok extrém fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt régóta a tudományos figyelem homlokterében állnak. Előállításukra gyakran alkalmaznak lézerek felhasználásán alapuló módszereket. Így tanulmányozzák többek között a grafit lézeres megolvasztása során bekövetkező átalakulásokat illetve grafit céltárgy impulzuslézeres elpárologtatásával tetszőleges mintafelületre leválasztott amorf szén struktúrákat. Mindkét esetben vékonyréteg minták jönnek létre, melyek morfológiai jellemzésére alkalmazható egyik módszer az atomi erő mikroszkópia. Ugyanakkor a grafit, ismerve jól definiált rácsszerkezetét, az AFM leképezési tulajdonságainak nanométeres feloldású tartományon való vizsgálatára ideális modellfelszínt szolgáltat.

Az irodalmi áttekintésben ismertetem az egyes szénmódosulatok alapvető jellemzőit, a HOPG lézeres besugárzásáról jelenleg rendelkezésre álló eredményeket, majd a szénmódosulatok vizsgálatára alkalmazható analitikai módszereket, különös tekintettel az általam is alkalmazott AFM és Raman spektroszkópiás technikákra. Az irodalmi áttekintésre alapozva ismertetem kutatásaim célkitűzéseit. A kísérleti rész első fejezetében bemutatom HOPG felszínen létrehozott egy atomi réteg mély maratási gödrökön végzett vizsgálataimat, melynek során az AFM egyes leképezési hibáit, valamint a gödrök peremén fellépő megnövekedett adhéziós, súrlódási és vonzó erőket kutattam. Továbbá a második fejezetben HOPG felszín lézeres besugárzásával létrehozott felszíni struktúrák ill. a lézeres kezelés hatására szerkezetileg módosult felszíni réteg AFM és Raman spektroszkópiás vizsgálatáról számolok be.

Mivel ezen a tudományterületen igen sok mozaikszó használatos, melyek anyagok/módszerek angol nyelvű körülírásának rövidítései, terminus technikus jellegüket elfogadva nem próbálkoztam átültetésükkel a magyar nyelvre: minden egyes mozaikszó definiálásánál szerepeltetem az eredeti angol elnevezést ill. annak magyar fordítását.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 A SZÉN ÉS MÓDOSULATAI

Mivel vizsgálataim a szén különböző szilárd állapotú fázisaihoz kapcsolódnak, az alábbiakban áttekintem a szén különböző módosulatait.

2.1.1 A szén mint kémiai elem, hibridállapotok

A szén a 6 - os rendszámú elem, tömegszáma 12 , ebből származtatjuk a kémiai elemek tömegszámiskáláját. A negyedik főcsoportban foglal helyet, tehát négy vegyértékelektronnal rendelkezik, a vegyértékhéj $2s^2 2p^2$ formában írható fel. E szerint egy telített s és egy telítetlen p pályával rendelkezik. Molekulákban a szén négy vegyértékkel létesít kötéseket, melyek a kémiai környezet függvényében különböző energetikai- és szimmetriatulajdonságokkal rendelkeznek. A hengersizmetrikus σ molekulapályák mellett tükörszimmetrikus π pályák is létrejöhetnek. A kémiában elterjedt nevezéktan szerint a különböző kötési jellemzőket különböző hibridállapotoknak hívják, így az egyes, kettős és hármas kötések létesítésére képes szénatomokat rendre sp^3 , sp^2 és sp hibridizálnak nevezik.

A szén négy egyenrangú σ pálya létesítésére képes állapotát sp^3 hibridizált állapotnak nevezzük. Térszerkezete tetraéderes, az alkán vegyületekben és a gyémántban fordul elő.

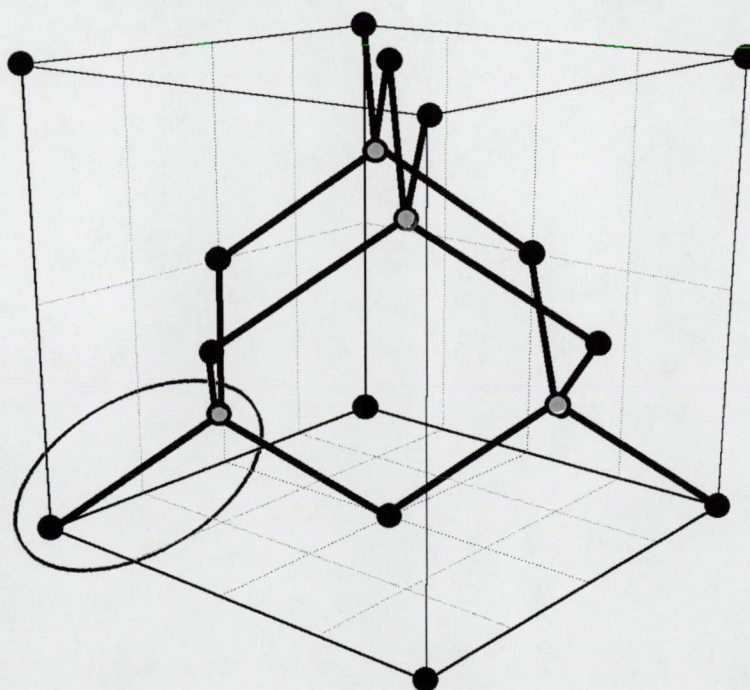
A két egyenrangú σ és egy kettős $\sigma - \pi$ kötést létesítő hibridállapot neve sp^2 . Tiszta állapotban a fullerénekben, enyhén módosulva a grafitban fordul elő. Utóbbi esetben kristályos állapotban három, egy síkban elhelyezkedő, egyenrangú σ kötéssel rácssíkokat hoz létre, melyek a delokalizált π elektronok révén gyenge, másodlagos kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. Vegyületeiben az alkének jellemzője.

Ha a C atom valamely szomszédjával hármas kötést létesít, vagyis egy σ és két π pályával köt, csak egy elektronja marad másik kötés létesítésére, ekkor a ligandumok 180° -ban helyezkednek el egymáshoz képest; ezt nevezzük sp hibridizált állapotnak. Ilyen az alkineknél fordul elő.

A három lehetséges hibridállapot energiája és szimmetriája különböző, ez kihat fizikai és kémiai tulajdonságaikra is.

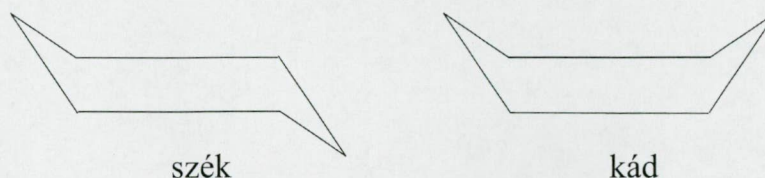
2.1.2 A gyémánt

A gyémánt sp^3 hibridizált szénatomokból épül fel, tehát tetragonálisan elhelyezkedő σ kötések alkotják a kristály vázát. Szerkezetileg lapcentrált köbös rács (face centered cubic, fcc), melynek rácspontjaiban két, egymáshoz képest 000, illetve $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ helyzetű bázisatom helyezkedik el (1. ábra) [1].



1. ábra: A gyémánt kristályszerkezete, a tetraéderes kötések elhelyezkedésével. Lapcentrált köbös rács, melynek rácspontjaiban két azonos, (000) és $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ helyzetű bázisatom (bekeretezve; utóbbi szürke színnel kiemelve) helyezkedik el.

Szemléletesebb a gyémántrácsot hat tagú gyűrűkből álló "építményként" felfogni; e gyűrűk lehetnek szék illetve kád konfigurációjúak (2. ábra):



2. ábra: Hat tagú gyűrűk konfigurációi.

A rács felépítését legcélszerűbben e gyűrűkből álló rétegek egymásra lapolódásából keletkező szerkezet feltételezésével lehet elképzelni. E szerint megkülönböztethetünk nem fedő (a) és fedő (b) rétegelést.

a) Első esetben a rétegek közötti gyűrűk is „székek”, köbös rácsot alkotva. A kötések $\langle 111 \rangle$ irányúak. Ha a különböző rétegeket rendre A, B, C, ... betűkkel jelöljük, ahol az egymásra vetíthető rétegek betűjele megegyezik, a rétegek ABC/ABC/ABC sorrendben épülnek ki, ahol B és C $1/3 - 1/3$ -al csúszik el az előző réteghez képest, és a negyedik sík helyezkedik el pontosan az első alatt.

b) Ha a fedő állást vizsgáljuk, azt találjuk, hogy a köztes réteg kád konfigurációjú hatszögekből áll. Ezt hatszöges gyémánnak, másnéven Lonsdaleitnek nevezzük; a természetben ritkán fordul elő. Ez abból fakad, hogy a közelebbi szomszéd atomok közötti nagyobb taszítás miatt kevésbé stabil, mint a köbös gyémánt. A rétegek kiépülési sorrendje itt AB/AB (szék-kád/szék-kád), és a B réteg konfigurációjában különbözik az A rétegtől.

Egy adott kristályban mindkét forma előfordulhat; ez kristályhibákhoz vezet.

2.1.3 A grafit

A grafit a szén sp^2 hibridizált állapotú atomjaiból épül fel, trigonális irányítású rácsszerkezettel. A kötések disszociációs energiája nagyobb, mint a gyémánté, vagyis normál körülmények között a grafit a stabilisabb. A három σ kötés egy síkban alakul

ki, aminek eredményeként – kitüntetett irányok híján – a fennmaradó π elektronok delokalizálódnak, és ezáltal stabilizálják a szerkezetet. A grafit tehát stabil kristálysíkokból áll. Térformája a síkok „ABAB..” konfigurációjú egymásra rétegződéséből származik, mely azonban másodrendű, van der Waals típusú kötésekkel jön létre, ebből következően a kristály könnyen hasítható. A delokalizált elektronok miatt a grafit vezeti az áramot, és dielektromos tulajdonságaiban is fémes jellegű.

A nagyobb stabilitás ellenére a gyémánt spontán grafitizációjának mértéke alacsony, mert a 7.2 eV/atom rácsenergia szinte áthághatatlan gátat szab a gyémánt szerkezet felbomlásának.

Speciális – mesterséges – módosulat a nagyorientáltóságú pirolitikus grafit (HOPG), melyben a krisztallitok (002) kristálysíkra vonatkoztatott orientáltsága 1° -on belüli; a krisztallitok akár mikronos [2] mérete miatt felületvizsgálati szempontból kvázi-egykristálynak tekinthető.

A grafit (vagy HOPG) jól ismert, egyszerű szerkezete miatt elterjedten alkalmazott tesztfelszín atomi feloldású mikroszkópok hitelesítésére. Továbbá, 600 - 700° C-on, atmoszferikus viszonyok között kifűtött grafit minta felszínén kör alakú, egy vagy néhány atomi réteg mélységű gödrök hozhatók létre [3], amik mind nanotribológiai, mind topográfiai mérések kiváló tesztobjektumai. E gödrök kialakulását oxidatív marásnak tulajdonítják [4], mely adott hőmérsékleten a grafit rácsot csak a – felszín alatt inkubálódott – hibahelyeknél képes támadni. Lépcsők, törésvonalak mentén sávban maródik a felszín. Egyes szerzők [5] a nagyorientáltóságú pirolitikus grafit mintákat két csoportra osztják, a szerint, hogy egyforma vagy változó méretű maratási gödrök hozhatók létre a felszínén.

2.1.4 A szén fázisdiagram

Grafit gyémánttá alakítására nagy nyomás alkalmazásával (szobahőmérsékleten) a XX. század első felében számos kísérletet tettek, sikertelenül, ami alapján a grafitot „a természet legjobb rugója”-ként tartották számon [6]. Katalitikus módszerekkel, majd a magas nyomású technika fejlődésével sokk-szintézissel [7] illetve üllő-cella alkalmazásával [8] katalizátor nélkül is

sikeresen valósították meg a grafit-gyémánt fázisátmenetet, ami alapján a p-T fázisdiagram grafit-gyémánt egyensúlyi vonalának megrajzolása már lehetségessé vált. Sokkal több problémát jelent a szilárd – folyadék illetve – gázfázis egyensúlyi vonalainak feltérképezése, mivel a szükséges magas nyomás és hőmérséklet egyidejűleg csak geofizikai körülmények között tartható fenn [9]. Elméleti számítások, valamint tranziens folyadékfázis (közvetett) megfigyelései a gyémánt-grafit-folyadék hármaspontot egy pontosan meghatározott 12 GPa nyomáson és sokkal bizonytalanabb ~ 4000 K hőmérsékleten helyezik el. A grafit-gőz-folyadék hármaspont 4700 K hőmérsékleten és 10 MPa nyomáson található [9, 10]. A grafit elpárologtatása tehát könnyebb, mint a megolvasztása.

2.1.5 Fullerének, nanocsövek

A szén tiszta szilárd sp^2 hibridizált állapotú módosulatai, melyek kristályosodási hajlamot is mutatnak, a fullerének (C_{50} , C_{60} , C_{70} stb.). A szén fázisdiagramon nem helyezhetők el. A C_{60} molekulát először grafit felszín lézeres besugárzásával keltett részecskefelhő tömegspektroszkópiás vizsgálata során mutatták ki [11], impulzuslézeres anyageltávolítás során tehát számítani lehet megjelenésére. Szerkezete gömbszimmetrikus: 60 szénatom 20 hat- és 12 ötszögből álló, 7.1 Å átmérőjű „futball-labda” [11, 12], lapcentrált köbös kristályrácsában e golyók foglalják el a rácspontokat [13]. A C_{60} tiszta sp^2 hibridizált szénatomokból áll, melyek két szomszédjukkal – az ötszögek mentén – egyszeres, míg a harmadikkal kétszeres kötéseket létesítenek. A kétszeres kötések a hatszögek találkozó oldalainál helyezkednek el. Az egy szénatomra jutó (számított) kötési energia 7 eV [12]. Igen ellenálló anyag, felhasználásának egyik módja erős kopásnak kitett csúszó felületek kenőanyagába juttatva annak „nanocsapagyazása”.

Hasonlóképpen a fázisdiagram kategóriáiba besorolhatatlan anyag a szén nanocső, melynek fala egy fullerén átmérőjűre felcsavarodott grafit sík szerkezetét mutatja [14]. Szemléletesen spirálisan feltekeredett sp^2 hibridizált szénfonalnak is tekinthető; ez magyarázza szélsőséges rugalmassági jellemzőit és szakítószilárdságát: előbb letekeredik a fonal, és csak azután szakad el. A csövek vége gyakran egy-egy fullerén félgömbbel van lezárva, azonban eltörhető, és a cső belseje „megtölthető”: pl.

nanométeres katalizátormagok alakíthatók ki benne. Előállítás általában katalitikus folyamat eredménye [15] – ekkor többfalú csövek keletkeznek fullerénnel, amorf és grafitikus szén keveredve –, de megjelenhet HOPG felszín lézeres [16] ill. ionbombázásos [17] kezelése során is.

Nanocsövek AFM vizsgálata különleges eredményre vezethet: a cső megrezgethető, és az állóhullám periódusából a cső rezonancia-frekvenciája meghatározható [17].

2.1.6 A szén amorf és nanokristályos módosulatai

A szén nem-egy kristály módosulatai lényegében két csoportba osztályozhatók: lehetnek nanokristályosak és amorfak. Nanokristályos módosulatoknak tekintjük azon anyagokat, amelyekben a rendezettség több nm – es nagyságrendben fordul elő; az irodalom üveg – szén valamint turbostratikusszén szerkezeteket különböztet meg. Az üveg – szén „összegabalyodott” grafitikus (hármass koordinációjú, főként sp^2 hibridállapotú szénatomokat tartalmazó [18]) szalagokból áll, míg a turbostratikusszén grafitikus kristallitokból tevődik össze [19, 20]. Szerkezeti jellemzésükre a bázissík–korrelációhossz (L_a) és c-tengely korrelációhossz (L_c) használatos, melyek lényegében a grafitikus kristallit méreteit, üvegszén esetén a szalag-szerkezet szélességét és vastagságát adják meg.

Az amorf szénmódosulatok azon anyagok, melyekben kb. egy nanométernél nagyobb, kristályos rendezettséget mutató klaszter nem található. Általában vékonyréteg formában állnak rendelkezésre. Tartalmazhatnak sp^2 , sp^3 , illetve sp hibridizált szénatomokat, valamint az előállítási módszer függvényében akár 50 % hidrogént; e szerint hidrogénmentes (a-C) és hidrogént tartalmazó (a-C:H) amorf szénfilmek alakíthatók ki. A hidrogénmentes filmek nagyobb belső feszültségeket tartalmaznak mint az a-C:H rétegek [21], míg az a-C:H filmek kevésbé stabilak magasabb hőmérsékleteken az sp^3 frakció hidrogénvesztés okán bekövetkező csökkenése miatt [22, 23]. Amorf szénmódosulatok jellemzésére az $sp^2 - sp^3$ hibridizált állapotú szénatomok aránya használatos (sp hibridizált szénatomok koncentrációja általában elhanyagolható), ami szoros kapcsolatban van mechanikai, optikai, elektromos tulajdonságaikkal. Így pl. összefüggés mutatható ki az sp^3

hibridizációs állapotú szénatomok koncentrációjávalamint a tiltott sáv szélesség és a sűrűség között [26]. A gyémántelőállítás új módszereinek kutatása vezetett el az amorf szén (magas sp^3 hibridállapot koncentráció esetén) gyémántszerű tulajdonságainak felfedezéséhez [24], melyek széles körű ipari felhasználását teszik lehetővé mint pl. kopásálló felszíni bevonatok, optikai bevonatok és félvezető alkatrészek anyaga. Az amorf szén sokkal alacsonyabb nyomáson és hőmérsékleten előállítható, mint a gyémánt [25, 26]. Az sp^3 frakció növelésével az amorf szén tulajdonságai egyre inkább közelítik a gyémántot, e módosulat neve gyémántszerű szén (Diamond Like Carbon, DLC); a 100% sp^3 hibridizált szén tartalmazó módosulatot amorf gyémántnak is nevezik. Külön jelentősége ennek az anyagcsoportnak, hogy gyémánt növesztésekor a szubsztrát bevonataként felhasználva meggyorsítja a kristálymagok kialakulását, és a kristályoknak jó tapadást biztosít [27]. A kémiai gázfázisú leválasztás során a gyémánt kristályok növekedése egy DLC burookban megy végbe belső szerkezeti átrendeződéssel [27, 28], ami felveti a DLC rétegek gyémánttá alakításának lehetőségét.

Amorf szénfilmek előállítására számos módszer felhasználható. A fizikai gázfázisú leválasztás [29], plazma- és foton-indukált kémiai gázfázisú leválasztás [30, 31, 32], ionnyaláb-leválasztás [26, 33], porlasztás [34] technikákon kívül az impulzuslézeres besugárzás tárgyköréhez kapcsolódó impulzuslézeres leválasztás (pulsed laser deposition, PLD) használatos [25, 26, 35-39]. a-C filmek elsősorban nagy energiájú szén-részecskéket létrehozó módszerekkel növeszthetők, mint az ionnyaláb-leválasztás és a PLD. Utóbbi esetben egy impulzusüzemű lézer nyalábját egy céltárgyra fókuszálva keltett plazmát fogják fel tetszőleges minta felszínén [25]; ilyenkor a céltárgy általában HOPG. Számos szerző vizsgálta a plazmafelhő és a leválasztott film tulajdonságait [26, 35, 38, 39], ami széles tartományban hangolható a rendszerparaméterek változtatásával. Habár ismert dolog, hogy a céltárgy felszíni morfológiája és kémiai állapota is folytonosan változik az ismételt lézerimpulzusok hatására, a besugárzás hatását HOPG felszínére csak nagyobb hullámhosszak esetére vizsgálták meg [40, 41, 43, 44, 45]; a távoli UV tartományában kezelt HOPG felszín változó tulajdonságainak kutatása nem sok figyelmet vonzott [42].

2.2 IMPULZUSLÉZERES BESUGÁRZÁS

Dolgozatom több tézise lézerrel kezelt HOPG felszín vizsgálatához kapcsolódik. Az alábbiakban a lézerfény – anyag kölcsönhatás vizsgálatának néhány, munkám szempontjából fontos területét tekintem át.

2.2.1 Lézeres anyageltávolítás (abláció)

Ha egy céltárggyal impulzuslézeres besugárzás formájában energiát közlünk, két alapvető folyamat játszódik le: a lézer hullámhosszán gerjeszthető kötések fotokémiai degradációja következik be ill. a besugárzott anyag abszorpciós tulajdonságainak megfelelő energiamennyiség elnyelődve hővé alakul. Ezek a folyamatok anyageltávozásra vezethetnek, amennyiben az anyaggal közölt energia egy küszöbértéket, az ablációs vagy anyageltávolítási küszöböt meghaladja. A létrehozott struktúra mélysége függ a lézer hullámhosszától, a lézerimpulzusok időtartamától és energiasűrűségétől, míg az ablációs küszöb alatt makroszkopikus méretű anyageltávozás nem figyelhető meg. Hogy az abláció során a termikus vagy a fotokémiai hatás dominál, elsődlegesen az alkalmazott lézerimpulzus hullámhosszától, időtartamától és energiasűrűségétől ill. a céltárgy anyagi jellemzőitől függ. Magasabb hullámhosszak ($\sim\mu\text{m}$) és ps – nál hosszabb impulzusok esetén az anyag megolvasztása és elpárologtatása valósul meg, míg ultrarövid (fs nagyságrendű), igen nagy, akár terawattos teljesítménysűrűséget realizáló impulzusok esetén a termikus effektus elhanyagolható, ami kontrasztosabb felszíni alakzatok létrehozását teszi lehetővé. A folyamat megértését nehezíti, hogy nagy energiasűrűségű besugárzás esetén az eltávozó részecskékből már a besugárzás ideje alatt képződő plazma árnyékolja az alatta lévő felszínt, bizonytalanná téve a ténylegesen anyageltávolításra fordítódott energia meghatározását. Impulzussorozatok alkalmazása esetén figyelembe kell venni, hogy a felszín szerkezete és kémiai állapota már az első impulzus hatására – gyakran az ablációs küszöb alatt is – megváltozhat, a következő impulzusok már más tulajdonságú anyaggal lépnek kölcsönhatásba.

Az ablációval létrehozott részecskefelhőt tetszőleges minta felszínén felfogva

azon vékonyréteg – bevonat hozható létre: ez az impulzuslézeres anyagleválasztás. A leválasztott film tulajdonságai: szemcsézettsége, homogenitása, összetétele, mechanikai, optikai, elektromos jellemzői igen széles tartományban hangolhatók a rendszerparaméterek: lézer hullámhossz, impulzushossz, energiasűrűség, háttér – gáz minőség, nyomás, a céltárgy halmazállapota, összetétele, a minta hőmérséklete stb. változtatásával [25].

Speciális részterület az ablációs küszöb alatti jelenségek vizsgálata. A küszöb definíciója nem zárja ki mikroszkopikus anyagmennyiség eltávozását ebben a tartományban. Az abláció mechanizmusának vizsgálata során megmutatták, hogy az ablációs küszöb alatti energiasűrűség is hozhat létre módosulásokat a mintában vagy okozhatja egy monoréteg alatti anyagmennyiség eltávozását [46]. Ezt nevezik inkubációnak. Ha az inkubáció mértéke elér egy küszöböt, makroszkopikus anyageltávozás figyelhető meg [46, 47, 48]; ezirányú vizsgálatokat elsődlegesen polimereken végeztek.

A nyolcvanas évek óta kutatott terület a polimerek UV fotoablációja. Fontosságát lehetséges ipari alkalmazása – fotolitográfiai eljárások jelentős egyszerűsítése – jelenti. Távoli UV tartományban működő KrF (248nm) és ArF (193nm) excimer lézerek esetén az impulzushossz 10-15 ns, ami négy nagyságrenddel magasabb a termikus relaxáció időtartamánál; ez esetben a termikus effektus dominál, de a rövid hullámhossz valószínűsíti fotokémiai folyamatok jelenlétét is. Srinivasan eredményei [49, 50] alapján polimer felszínről így módon (mind laterális, mind vertikális irányban) jól definiált vékonyrétegek távolíthatók el. Egy I_k küszöb lézer-energasűrűség felett a létrehozott struktúra mélysége az energiasűrűség logaritmusával arányosan növekszik [50]:

$$(1) \quad d = \frac{1}{\alpha_e} \ln \frac{I}{I_k}$$

ahol d a gödörmélység, α_e az *effektív* abszorpciókoefficiens, I a lézer

energiasűrűség¹. A tapasztalati képlet magyarázatára a Beer-Lambert abszorpciós törvényt szokás segítségül hívni. Ha az anyag adott mélységében az elnyelt energia meghaladja az anyageltávozás létrejöttéhez szükséges küszöböt, bekövetkezik az abláció. Fontos megjegyezni, hogy a képletben szereplő effektív abszorpciós koefficiens általában kisebb, mint az anyag kis intenzitásokra vonatkoztatott abszorpciós együtthatója [51, 52]. Habár az összefüggés az előbbi gondolatmenet szerint látszólag megalapozott, használatának létjogosultságát csakis a tapasztalatokkal széles körben egyező mivolta adja.

A lézeres abláció mint anyagmegmunkálási technika különös jelentőségű. Habár léteznek jobb feloldást biztosító módszerek, mikrométeres méretekben jól definiált laterális és vertikális méretű mintázatok egy lépésben kevés technika képes létrehozni. Kiemelendő alkalmazás a lézeres szemsebészeti látáskorrekció, amit lézeres abláció nélkül gyakorlatilag lehetetlen megvalósítani.

Egy lézerrel létrehozott felszíni struktúra többek között topográfiájával jellemezhető. Az anyageltávozás során kelekező gödrök vizsgálatára profilométert illetve a későbbiekben tárgyalt atomi erő mikroszkópot alkalmaznak. A gödörmélység – lézer energiasűrűség diagram, melyet ablációs görbének is neveznek, a küszöb energiasűrűség és az effektív abszorpciós koefficiens meghatározását teszi lehetővé. Az abláció során visszahulló törmelék („debris”) eloszlásának és kémiai állapotának vizsgálata a folyamat mechanizmusát segíthet megérteni [53]. A besugárzott felszín szerkezeti vizsgálatára számos egyéb technikával együtt a szénmódosulatok szempontjából különösen jelentős Raman spektroszkópia és Rutherford visszaszórási spektroszkópia (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) használatos.

Habár a fotoabláció jelenségét az anyagok igen széles körén vizsgálták, grafit/HOPG vonatkozásában meglepően kevés az irodalmi adat. Nd:YAG és Nd-üveg lézerekkel ($\lambda = 1060$ nm) izotróp (nem HOPG) grafiton végzett kísérletek mikrokristályok formálódásáról tudósítanak [41]. Rubinlézer ($\lambda = 694$ nm) 20 ns hosszúságú impulzusaival $0.3 - 4$ J/cm² energiasűrűség tartományban kezelt HOPG minta optikai és elektronmikroszkópos vizsgálata [40] során adott hullámhosszon a

¹ Az impulzusüzemű UV lézerek által képviselt $0.1-100$ ns impulzushossz tartományban I_b , α_e és d független az impulzushossztól, ezért az ablációs küszöböt energiasűrűségben adom meg. Rövidebb impulzusok esetén mindhárom paraméter impulzushossz-függővé válik.

felületmódosítási küszöböt 0.6 J/cm^2 – nek találták, összhangban más szerzők RBS méréseivel [68], akik a lézerrel létrehozott rendezetlen réteg vastagságát vizsgálva jutottak megegyező eredményre. Magasabb energiasűrűség értékeknél a felszínen mikropedéseket mutattak ki, amit a megolvadt szén megszilárdulása során bekövetkező összehúzóddással magyaráztak. A felszínen az eltávolított anyagfelhőből visszahulló törmelék mellett megjelenő gömbök eredetét szintén a grafit megolvadásában látják; a cseppformálódásra hidrodinamikai modellezést is végeztek. Ugyanezen szerzők vizsgálták frekvenciakettőzött Nd:YAG lézer ($\lambda = 532 \text{ nm}$) 20 ps hosszúságú impulzusainak hatását is; megfigyelésük szerint a besugárzott réteg 50-100 Å érdességű szemcsészettséget mutat. KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) UV lézer $\sim 20 \text{ ns}$ hosszúságú, 100 lövéses impulzussorozataival végzett besugárzás hatására [42] az anyageltávolítás éles szélekkel határolt területen belül következik be. A szerzők a felszínen – az ablált gödör széle körüli szűk tartományon kívül – összetört grafitsíkokból álló törmeléket figyeltek meg. A létrehozott struktúrát profilométerrel vizsgálva annak alját egyenetlennek találták, amit a lézernyaláb inhomogén energiaeloszlásával magyaráztak. Az ablációs küszöbre adott becslés HOPG esetén 0.94 J/cm^2 . Raman spektroszkópiás mérések amorf szén jelenlétét mutatták ki a lézerrel kezelt területen.

Több szerző publikált eredményeket más szénmódosulatok, így gyémántszerű amorf szén [57, 58, 42] és gyémánt [59] lézeres besugárzásáról, a HOPG-től eltérő ablációs tulajdonságokat mutatva ki. Kevés az adat azonban UV tartományban mért ablációs görbéről illetve 193 nm hullámhosszúságú ArF excimer lézerrel kezelt HOPG felszín vizsgálatáról.

2.2.2 Lézeres olvasztás

A lézerimpulzusokkal elérhető igen nagy teljesítménysűrűség lehetőséget ad statikus/mechanikus módszerekkel nehezen megvalósítható hőmérséklet- és nyomásviszonyok létrehozására. A szén olvadákfázisának megfigyelését akadályozó extrém körülmények biztosítása – ultrarövid időtartamokra – impulzuslézerekkel könnyen megoldható. A problémát a folyadékfázis jelenlétének bizonyítása, tulajdonságainak mérése jelenti, amire alapvetően két mód nyílik: a megváltozott

anyagi jellemzők besugárzás utáni (post mortem) vizsgálata és következtetés az olvadt állapotra illetve a folyamat (esetleg olvadás) ultrarövid időfelbontású (in situ) nyomonkövetése. Ezen utóbbi, in situ megfigyeléseket két nyalábos (ún. pumpálás és próba) módszerrel végzik.

HOPG lézeres olvasztását a besugárzott felszín reflexiójának ultrarövid időablakkal való nyomonkövetésével vizsgálták 1064 - 310 nm hullámhossztartományban, ps és fs nagyságrendű impulzushosszakkal [43, 44, 45]. A legelső között Nd:YAG lézer második harmonikusának ($\lambda = 532$ nm) 20 ps hosszúságú impulzusaival végzett kísérletek szerint 140 mJ/cm^2 energiasűrűség felett kezdeti reflexiócsökkenés figyelhető meg, amit egy ultragyors fázisátmenet létrejöttével magyaráznak [43]. Ez az energiasűrűség a felületmódosítási küszöb is egyben, miként azt optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal ex situ bizonyították. Más szerzők 620 nm hullámhosszúságú festéklézer 90 fs hosszúságú impulzusait alkalmazva 10 ps tartományban kezdeti reflexiónövekedést, majd 30 ps után reflexiócsökkenést figyeltek meg, amit a Drude - modell alapján fémes – nem fémes folyadékfázis közötti átmenettel interpretálták [44]. A felületmódosítási küszöböt 0.13 J/cm^2 energiasűrűségnél határozták meg. Egy, az in situ vizsgálatokat összegező dolgozat szerint [45] a látható hullámhosszakra a besugárzott felület reflexiójának kezdeti növekedését mutatták ki, mely elmaradt az UV (310 nm) esetben; ps időskálán mindkét esetben reflexiócsökkenés figyelhető meg.

Post mortem vizsgálatok során a megolvadás bizonyítékeként a besugárzott területen rendezetlen réteg jelenlétét használják. Rutherford visszaszórási spektroszkópiás mérések [54, 56] alapján az amorf/rendezetlen réteg kialakulásának küszöb energiasűrűsége – rubinlézer ($\lambda = 694$ nm) 30 ns impulzusaira – 0.6 J/cm^2 , ami több, mint négyszerese az optikai/elektronmikroszkópiával meghatározott küszöbnek. Az olvadás további bizonyítékeként implantált Ge és As ionok eloszlását vizsgálva azt találták, hogy a besugárzás ideje alatt ezen ionok vándorlási sebessége jelentősen meghaladja a szilárdfázisú diffúzió – modellből becsülhető értéket. Raman spektroszkópiás vizsgálatok ugyanezen mintákon nagy rendezetlenségű amorf szén jelenlétét mutatták ki, mely azonban az energiasűrűség növelésével egyre inkább turbostratikus jelleget ölt. További Raman spektroszkópiás mérések más hullámhosszakon kezelt mintákon [60, 61] megerősítették ezt a megfigyelést, a

küszöböt – 90 fs hosszúságú 620 nm hullámhosszú lézerrel – 0.67 J/cm^2 – re pontosítva. E vizsgálatok során a turbostratikus film réteges szerkezetét is kimutatták, igen rövid rétegek közötti távolsággal. További érdekes megfigyelés, hogy 0.82 J/cm^2 alatt a módosított réteg hűlés során epitaxiálisan visszaépül grafittá [60]. Utóbbi összhangban van más szerzők megfigyeléseivel, akik hőkezelés hatását vizsgálták PLD-vel [62, 63] és egyéb technikákkal [64, 65] létrehozott amorf/gyémántszerű szénfilmekre; mivel itt a szubsztrátról nem indulhatott el epitaxiális kristálynövekedés, az L_a bázissík-korrelációhossz nőtt meg jelentősen, ami rendezetlen, ám nagyméretű grafitikus krisztallitok kialakulására utal. A kristályszerkezet hőkezelés hatására bekövetkező visszánövését lézeres besugárzással amorfizált gyémánt felszínen is kimutatták [66].

Az egymásnak az olvadási küszöb tekintetében ellentmondó in situ – post mortem vizsgálati eredmények problémájára ad megoldást a grafit felszín lézeres besugárzásának molekuladinamikai modellezése [67]. A cikk fő állítása, hogy az olvadáspontnál sokkal alacsonyabb ionhőmérséklet esetén – a lézerrel gerjesztett elektronfelhő igen magas hőmérséklete ($40000 < T_{el} < 45000 \text{ K}$) miatt – is létrejöhet rendezetlen fázis a nagymértékben megnövekedett ionmozgékonyosság következtében. Ez magyarázatot ad a [43, 44, 45] cikkek szerzői által megfigyelt optikailag módosult réteg jelenlétére a más szerzők által közölt olvadási küszöb alatt. A Reitze *et al.* [44] által megfigyelt kezdeti reflexiónövekedés inkább a forró elektronokból kialakuló plazmatükörnek, sem mint az olvadt szén fémes fázisának tulajdonítható. Felvetődik továbbá a szilárd fázisú diffúzió-sebesség extrém mértékig való növekedésének lehetősége, ami az olvadás ionvándorlásos bizonyítását kérdőjelezi meg. A szerzők olvasztás helyett a lézeres fluidizálás fogalmat javasolják, elkülönítve a termodinamikai értelemben vett egyensúlyi folyadékfázis kialakításától.

2.3 FELÜLETVIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Lézeres besugárzással kezelt felszínek topográfiai/morfológiai vizsgálatára gyakran alkalmazott módszer az atomi erő mikroszkópia (atomic force microscopy, AFM). Habár ilyen készülékek kereskedelmi forgalomban is kaphatók, működésük több aspektusa, így a leképezési hibák illetve a különböző üzemmódokban rögzített

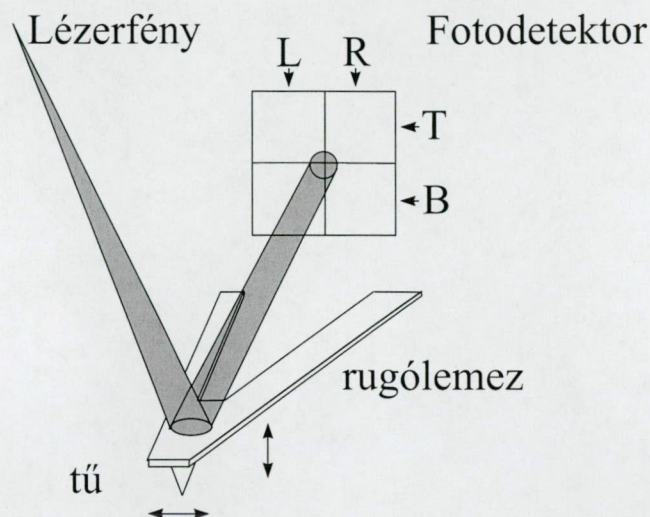
ábrák értelmezése napjainkban is vitatott kérdés. Munkám során gyakran használtam atomi erő mikroszkópot, téziseim egy része az AFM működésére vonatkozik, ezért szükségesnek tartom a készülék rövid ismertetését.

2.3.1 Atomi erő mikroszkópia

A pásztázó alagúthatás mikroszkópia (Scanning Tunnelling Microscopy, STM) felfedezésével [69] 1982 - ben először nyílt lehetőség egybefüggő felületek atomi feloldású topográfiai vizsgálatára. Habár a technika forradalmi változást hozott a mikroszkópia történetében, alkalmazhatósági körét jelentősen beszűkíti, hogy alagútáram csak vezető felületek között alakulhat ki. A pásztázó elektronmikroszkópiában elterjedten alkalmazott minta-előkészítési technikák (aranyozás [70]) átvételével a vizsgálható objektumok száma ugyan bővült, de a közel atomi/atomos feloldású felvételek egyébként sem egyértelmű kiértékelése [70, 71] tovább nehezedett. Ismert módszer volt ugyanakkor tetszőleges anyagú minta széles laterális tartományban nm vertikális felbontású topográfiai vizsgálatára a tűs profilométer. A két technika ötvözéséből született az atomi erő mikroszkópia [72], mely képes tetszőleges anyagú felületek szubnanométeres felbontású feltérképezésére, többféle anyagi tulajdonság szerint.

2.3.1.1 Működési elv

Az AFM működési elve igen egyszerű; a vizsgálandó felszínen egy tűt pásztáz végig: a tű és a felület közötti mechanikai kölcsönhatást (*erő* mikroszkóp) használja fel képalkotásra. A pásztázó egység az STM-nél is alkalmazott három szabadsági fokú piezo pozícionáló, melynek két alapvető megvalósítása ismeretes: az ún. háromláb („tripod”) geometria, ahol három piezoelektromos kristály merőlegesen helyezkedik el illetve a cső („tube”), ami egy négy szegmensre osztott piezoelektromos cső [70]. Míg előbbi főként mikronos, utóbbi nm nagyságrendű tartományok leképezésére alkalmas. A tű anyaga általában Si_3N_4 , egy rugólemezre integrálva készül. A tű pozíciójának követésére több módszer létezik, mint interferometrikus, piezorezisztív, kapacitív, induktív ill. atomos feloldáshoz alagútáram- detektálás.



3. ábra: Négy szegmensű fotodetektorral megoldott optikai jeldetektálás AFM esetén. A rugólemez elhajlása a T és B jelű detektorpárok áramában, elcsavarodása az L és R jelű detektorpárok áramában okoz különbséget

A kereskedelemben kapható készülékek döntő többsége azonban fénymutató detektálást alkalmaz, melynek során a tűt tartó rugóra irányított lézernyaláb eltérülését, így a rugó elhajlását egy kvadráns (esetenként duáns) fotodetektor szegmensei közötti áram-különbségből határozzák meg (3. ábra).

A felső szegmensek áramainak összege mínusz az alsó szegmensek áramainak összege (T-B) az ú.n. szenzor- vagy másként hibajel; a bal szegmensek áramösszege mínusz jobb szegmensek áramösszege az ú.n. laterális erő jel (L-R). Elkerülendő a felület roncsolását, egy visszacsatoló áramkör segítségével a tűnyomást a készülék állandó értéken tartja; ez az alapüzemmód, melyet kontakt állandó erő üzemmódnak neveznek. Ilyenkor a topográfiai jel a függőleges pozicionáló elem vezérlőfeszültségéből származtatható.

2.3.1.2 Tű-felszín kölcsönhatás

Alapvetően három fizikai erőhatást kell figyelembe venni a tű-felszín kölcsönhatás szempontjából: a van der Waals (VdW), az elektrosztatikus és (ha a tű mágnesezett) a mágneses kölcsönhatást. Befolyással lehet a mérésekre továbbá a kapillaritás hidrophil minták esetén; mivel az általam vizsgált grafit hidrofób, nem

mágneses és – vezető lévén – helyhez kötött töltéseket nem tartalmaz, a különböző üzemmódok értelmezéséhez elegendő a VdW kölcsönhatás megvizsgálása.

A VdW kölcsönhatás alapvető sajátosságai:

- hatótávolsága a konkrét szituációtól függően szubatomos méretektől több, mint 10 nm távolságig terjed
- lehet vonzó és taszító, nem írható le egyszerű erőtvénnyel
- nem csak vonzza/taszítja, de orientálja és rendezi a molekulákat, habár ez a hatás általában igen gyenge
- két test kölcsönhatását befolyásolja egy harmadik jelenléte: *nem additív*

Habár a VdW kölcsönhatás semleges testek között is fellép, alapvetően elektrosztatikus eredetű; szemléletes képpel egy atom/molekula rezgése által okozott töltésfluktuáció keltette elektrosztatikus (dipól)tér polarizál egy másik atomot/molekulát. Klasszikus elektrosztatikai megközelítésben tehát indukált dipól – indukált dipól kölcsönhatásként írható le. Ez különálló atomokra ill. (kis, pontszerű) molekulákra a következő potenciált eredményezi [73, 74, 76]:

$$(2) \quad w_{(r)} = -\frac{C}{r^6}$$

ahol r az egyes atomok között lévő távolság, C állandó, mely függ az egyes atomok abszorpciós frekvenciáitól, polarizálhatóságától, ionizációs potenciáljaitól. Összetett rendszerek, kiterjedt testek esetén a potenciál alakját a geometriai viszonyok is befolyásolják. A nemadditív jelleg leírására, valamint a médium és az orientáló hatás kezelésére bevezették a Hamaker-állandót (3. egyenlet: ρ_1 , ρ_2 a kölcsönható objektumok sűrűségei, C a 2. egyenletben is szereplő, az anyagparamétereket tartalmazó konstans), melynek meghatározása a pontos töltéseloszlás ismerete híján – néhány közelítő modelltől eltekintve – kísérleti úton történt.

$$(3) \quad A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$$

A van der Waals kölcsönhatás első analitikus leírását Lifshitz tette közzé [75], aki kvantummechanikai megfontolásokból jutott – a potenciál alakját tekintve – hasonló eredményre. A Hamaker-állandó meghatározására azonban új módszert adott: az

atomi/molekuláris paraméterek szummázása helyett makroszkopikus anyagparaméterek – a kölcsönható objektumok ill. a közeg dielektromos permittivitása – folytonos integráljából állítja elő. A gyakorlatban inkább a Hamaker-állandó mérésével meghatározott értékét alkalmazzák.

Egy gömb (AFM tű) és egy sík felszín közötti vonzó erőhatás – figyelembe véve a geometriai sajátosságokat – a következő formában írható fel:

$$(4) \quad F_{(D)gomb-sík} = -\frac{AR}{6r^2}$$

ahol R a gömb sugara, r a két objektum közötti távolság. Az A Hamaker-állandó a C konstanson keresztül anyagi jellemzőket tartalmaz, így a VdW vonzó kölcsönhatás változásainak kimutatása egy kémiára érzékeny módszert jelenthet.

A taszító potenciál leírására több modell létezik, úgymint a merev gömb (5. egyenlet):

$$(5) \quad w_{(r)} = +\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$$

ahol $n = \infty$, σ a merev gömb átmérő; a hatványfüggvény - potenciál (6. egyenlet):

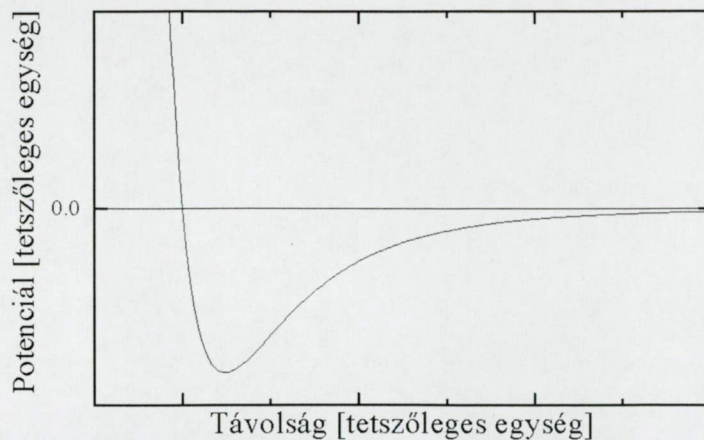
$$(6) \quad w_{(r)} = +\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$$

ahol $9 < n < 16$; az exponenciális potenciál (7. egyenlet):

$$(7) \quad w_{(r)} = +ce^{-r/\sigma_0}$$

ahol c , σ_0 illesztőparaméterek. A gyakorlatban a hatványfüggvény-potenciál használatos, 12 hatványkitevővel. Konstans állandó erő AFM üzemmódban, ahol a visszacsatolás a taszító tartományra van beállítva, az r^{-12} felfutást tekintve a rögzített topográfia ténylegesen a makroszkopikus értelemben vett domborzatot adja vissza.

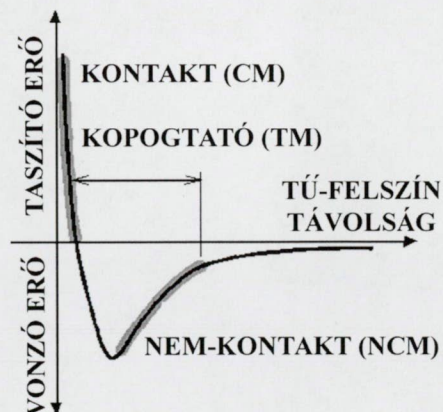
Két pontszerű test – atom vagy kis molekula – közötti teljes párpotenciált kapjuk a VdW vonzó r^{-6} tagot kombinálva az r^{-12} taszító potenciállal. Így egy kötött állapot potenciálgörbét kapunk, mely formáját tekintve megegyezik a Lennard-Jones (L-J) párpotenciállal (4. ábra, 8. egyenlet; C_1 a taszító, C_2 a vonzó kölcsönhatást jellemző állandó):



4. ábra: A Lenard – Jones potenciál.

$$(8) \quad w_{(r)} = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6}$$

Az AFM tű – minta felszín kölcsönhatás leírásakor e párpotenciálokat kell a tű és a felszín atomjaira összegezni, geometriai viszonyokat, anyagi jellemzőket és a VdW kölcsönhatás nem-additív jellegét is figyelembe véve. A gyakorlatban a számított potenciál helyett ezért egy tapasztalati erőgörbe használatos (5. ábra).



5. ábra: Az atomi erő mikroszkópiában használatos, a tű-felszín kölcsönhatásra vonatkozó tapasztalati erőgörbe.

2.3.1.3 Az atomi erő mikroszkóp üzemmódjai

Aszerint, hogy az egyes üzemmódokban a tű a pályája során a felszínnel az

erőgörbe mely tartománya által meghatározott módon hat kölcsön, nem-kontakt (non-contact mode, NCM) átmeneti kontakt vagy kopogtató (intermittent contact v. „tapping” mode, TM) és kontakt (contact mode, CM) üzemmódokat különböztet meg az irodalom. Egy további lehetőség a felosztásra nem rezgetett (DC) és rezgetett (AC) üzemmódok tárgyalása [70].

2.3.1.4 Nem rezgetett üzemmódok

A fentiekben már említett kontakt állandó erő mód a leggyakrabban alkalmazott AFM üzemmód. Az alkalmazott tűk tartórugójának rugóállandója kicsi (standard TopoMetrix tűk esetén 0.032 N/m), igen finom erő-felbontást téve lehetővé ($\sim 10^{-4}$ nN). A tűk sugara 5 – 100 nm tartományba esik; ennek ellenére atomos laterális feloldás elérésére is alkalmasak. A visszacsatolás a négyszegmensű fotodetektor T-B (szenzor) jelére történik PID vezérléssel. Ideális esetben ennek képi megjelenítése, a szenzor ábra tökéletesen „sík” (vagyis állandó áramértéket mutat). A gyakorlatban a visszacsatolási paraméterektől függő „domborzat”, vagyis a tű tartórugójának rögzítési pontja (továbbiakban: bázis) és a tű pályájának eltéréseivel arányos hibajel rögzíthető. Ez megmutatja, hogy a bázis pályája mennyire tér el a tényleges topográfiától. Jó PID beállítás esetén ez az eltérés csak az éleken jelentkezik, és néhány mintavételezési pont során lecseng.

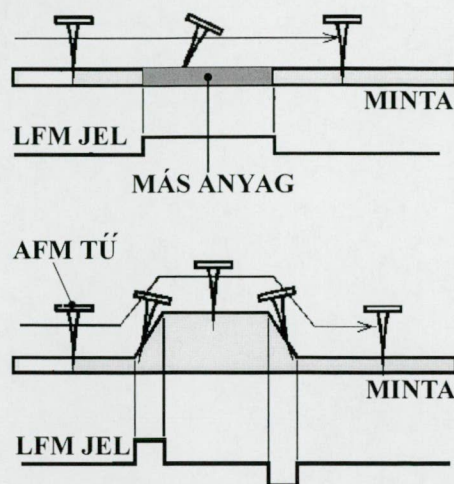
A domborzati ábra a bázis pályájának (vagyis a függőleges pozicionáló egység vezérlőfeszültségéből kalibrálással származtatott jelnek) az x-y pásztázás során történő képi megjelenítése.

A négyszegmensű fotodetektor lehetőséget ad a tű torziós mozgásának követésére; a L-R jel – kalibrálatlanul, nA-ben skálázva – laterális erő ábra néven jeleníthető meg. Az irodalomban gyakran külön üzemmódként, súrlódás-mikroszkópia néven említik (friction microscopy, FM) [86]. A súrlódási erő makroszkopikus definícióját

$$(9) \quad F_s = \mu F_N$$

véve alapul, a tű elcsavarodását okozó erő a tűnyomástól (F_N) és a súrlódási

együtthatótól (μ) függ. Az FM módban rögzített kép azonban mégsem a felszín súrlódási együttható – térképe. A tűnyomás két fő összetevője a tartórugó elhajlásából származó rugalmas erő illetve a tű és a felszín közötti kölcsönhatásból származó adhéziós erő. Ez utóbbi, miként a súrlódási együttható is, anyagi jellemző, valamint függ az érintkező felületek geometriájától [76]. Alacsony torziós rugóállandójú tartórugók esetén a torzió könnyen a nemlineáris tartományba esik [78], míg nagy rugóállandó értékek esetén a felszín roncsolását nehéz kiküszöbölni. Nagyobb érdekességű felszínek esetén az anyagi paramétereken kívül a geometriai viszonyok is befolyásolják a mérést



6. ábra: Súrlódási erő által keltett (felső rajz) és topográfia – indukált (alsó rajz) laterális erő jel keletkezése.

domborzat-indukált hamis FM jelek formájában (6. ábra) [79, 80, 81], így az FM ábrák kiértékelésekor a topográfiai hatást el kell választani a tényleges súrlódási jeltől. Mivel az AFM a felszínen oda-vissza pásztáz, a balról jobbra ill. jobbról balra haladás közben rögzített ábrák páronként megjeleníthetők. FM üzemmód esetén ez használható fel a tényleges súrlódási erő meghatározására illetve a topográfia-indukált jelek különválasztására [82]:

$$(10) \quad \begin{aligned} F_s(x) &= \frac{1}{2}(F_{oda}(x) - F_{vissza}(x)) \\ F_{tpl}(x) &= \frac{1}{2}(F_{oda}(x) + F_{vissza}(x)) \end{aligned}$$

ahol $F_s(x)$ a súrlódási erő, $F_{tpl}(x)$ a laterális erő topográfia-indukált komponense, $F_{oda}(x)$ és $F_{vissza}(x)$ a megfelelő LFM ábrákon mért vonal menti erőértékek.

Míg a topográfia – indukált hamis laterális erő jel mechanizmusa a tű méretéhez képest nagy ill. azzal összemérhető struktúrákon – az 6. ábra alapján – könnyen belátható, a tű méretéhez képest elhanyagolható, atomos domborzat esetén nem ennyire egyértelmű. Ennek ellenére az effektus ekkor is megfigyelhető. Grafit

felszín atomi nagyságrendű lépcsőin végzett tribológiai vizsgálatok során kimutatták a súrlódási erő megnövekedésének egy nem-topográfiai eredetű komponensét is, amit a szerzők a lépcsőnél megjelenő kristálysík eltérő súrlódási tulajdonságaival magyaráznak [81]. Különböző rácssíkok együttes hatása válasz lehet az irodalmi adatok nagy különbségére a grafit makroszkopikus és mikroszkopikus súrlódási együttthatóját illetően; előbbi 0.1, utóbbit 0.01 – 0.03 közötti értéknek mérték [81, 83].

FM üzemmód esetén a tű méretei, simasága, szimmetriája, az alkalmazott tűnyomás jelentősen befolyásolja a mérés eredményét. Külön figyelmet érdemel a tű tulajdonságainak a pásztázás során bekövetkező megváltozása. Nagy gyakorisággal figyelhető meg az ún. kompozit tű effektus [85]: ekkor a tűfelszín egyenetlenségeit a vizsgált mintán jelenlévő adszorbeált folyadékból és nanoszkopikus porszemcsékből álló „sár” kisimítja, megváltoztatva az érintkező felületek súrlódási tulajdonságait. Ez magyarázza a standard AFM tűk esetén gyakori nem lineáris nyomás-súrlódás görbét. További jellemző műhiba az ún. „stick-slip” effektus [84]. Ekkor a tű egy pontban mindaddig megőrzi a kontaktust a felszínnel, míg a rugó torziójából fakadó erő le nem győzi a tapadási súrlódást. Eközben a pozicionáló továbbhaladásának megfelelő koordináták szerint egyre növekvő laterális jelet rögzít a készülék. Amint a tű megindul, átugorja a pozicionáló által közben megtett távolságot, és új pontban lép kontaktusba a felszínnel, ahol aztán ismét addig marad, míg a rugó torziója az elszakításához szükséges értéket eléri. Az FM ábrán ez fűrészfogszerűen változó laterális erőként jelenik meg. A jelenség nem-periodikus formában is bekövetkezhet a felszínen jelenlévő adhéziós „csapdák”, vagyis megnövekedett vonzó erőt mutató helyek határain.

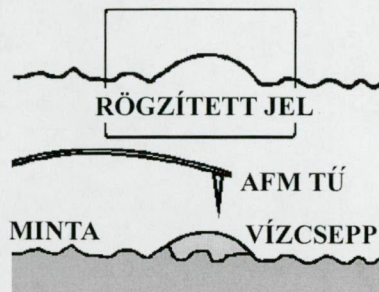
Tekintve az FM mód kémiai (vagyis anyagi jellemzőkre való) érzékenységét, alkalmas(sá tehető) nanométeres felbontású minőségi analízisre. Ezt nevezik kémiai erő mikroszkópiának [87].

Az erőgörbe (5. ábra) alapján nem csak konstans nyomó- de konstans „húzó” erő is beállítható, ha a visszacsatolást a tű-felszín távolságra a VdW vonzó tartományon hozzuk létre. Ez két fontos különbséget jelent a CM üzemmódhoz képest. 1) A visszacsatolás instabillá válik. Mivel csak igen kis erők lépnek fel, a függőleges pozicionáló melegedéséből származó termikus elhangolódás (a feszültség-

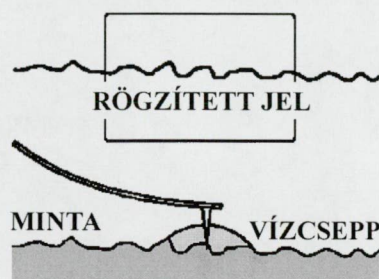
távolság reláció megváltozása) – amennyiben a pásztázó egység nem rendelkezik aktív kontroll automatikával, mely ellenőrzi, hogy a helyes pozícióban van a tű – elegendő a felszín „elvesztéséhez”, a visszacsatolás megszűnéséhez. 2) A másik lényeges különbség a megjeleníthető anyagok körében van. Mivel lágy, sőt folyadék fázisú anyagok is hasonló nagyságrendű vonzó erővel hatnak a tűre, mint a szilárd felszín, lehetőség nyílik „kemény” felszínt nem mutató, pl. biológiai minták vizsgálatára (7. ábra).

Ha a tűt lassan közelítjük a felszínhez, a tartórugó fokozatosan lehajlik a vonzó kölcsönhatás növekedésének megfelelően, míg kontaktusba nem kerül a felszínnel. A további közelítés hatására a rugólemez elhajlik, immár az r^{-12} - felfutású taszító potenciál hatására. Távolításkor a tű mindaddig kontaktusban marad a felszínnel, míg a (húzó) rugóerő egyenlővé válik az adhéziós erővel; ekkor hirtelen elszakad a felülettől, majd követi a közelítéskor leírt görbét. Azt az üzemmódot, ami rögzíti a közelítés és távolítás során a tű útját, lehetőséget adva az adhéziós erő meghatározására az elszakadás pontjához tartozó rugó-elhajlás ismeretében, lokális erő spektroszkópiának nevezik (local force spectroscopy, LFS).

NEM-KONTAKT ÜZEMMÓD



KONTAKT ÜZEMMÓD



7. ábra: Nem rezgetett kontakt és nem-kontakt üzemmód összehasonlítása.

2.3.1.5 Rezgetett üzemmódok

Habár az eddig tárgyalt üzemmódok már lehetőséget adnak a minták igen széles körének vizsgálatára, a hosszútávú, ám gyenge vonzó erőhatások megjelenítésének igénye további üzemmódok kidolgozását teszi szükségessé.

Mivel az AFM alapjában erő-szonda mikroszkópnak tekinthető, a szonda módosítása nem változtat a működési elven. Az alternatív szonda: egy rezgő rugó. Ha egy adott frekvenciával gerjesztett, kényszerített rezgést végző rezgő rendszerre egy további erő hat, az erőhatás függvényében a rezgési amplitúdó megváltozik. Azaz a

bázis periodikus le-fel mozgatásával gerjesztett tű-rugólemez rendszer rezgési amplitúdója változik a bázis-felszín átlagos távolságának függvényeként. A paraméterek jó megválasztásával, így a rezonancia-görbe felső (nagyobb frekvenciájú) oldalának nagy meredekségű szakaszára hangolt gerjesztéssel elérhető, hogy az amplitúdó-változás előjele utaljon a felszínhez való viszonyra. Így az amplitúdó csökkenése közeledésnek, növekedése távolodásnak felel meg. Az amplitúdó detektálása tehát alkalmas visszacsatolás létesítésére. Ugyanez igaz a fázisra is, ami szintén megváltozik a külső erőter hatására. Ha a rezegés amplitúdója elég kicsi (1-10 nm), lehetséges olyan beállítás, hogy a tű pályája ne hagyja el a VdW vonzó kölcsönhatás tartományát. Lock-in detektálást alkalmazva a visszacsatolás számára a T-B jelet helyettesítő amplitúdó/fázis pontosan mérhető. Ekkor a felszín vonzó potenciál szerinti leképezése valósul meg. Az üzemmód szokásos elnevezése nem kontakt rezgetett mód, vagy az általam használt TopoMetrix® Explorer™ AFM terminológiája szerint kis amplitúdó rezonancia mód (továbbiakban NCM). Előnye a (nem rezgetett) nem-kontakt állandó erő üzemmódhoz képest a stabil visszacsatolás, kis zaj, és minimális termikus elhangolódás [72].

Ha a (szabad) amplitúdó nagyobb, 50-100 nm, a tű pályájának egy jelentős szakasza kívül esik a VdW vonzó kölcsönhatás hatótávolságán. Ekkor a rezgő rendszert a felszínhez közelítve az amplitúdó először csak lassan csökken; itt is létrehozható visszacsatolás, de kevésbé stabil, mint a fent említett alacsony amplitúdójú esetben. További közelítés során az amplitúdó csökkenése lineárisabbá válik. Ez arra utal, hogy a pálya végpontja elérte a taszító kölcsönhatás tartományát. Mivel a tű ilyenkor periodikusan hozzáér a felszínhez, az üzemmód elterjedt neve „kopogtató” (tapping, továbbiakban TM), átmeneti kontak (intermittent contact) mód, illetve nagy amplitúdó – rezonancia mód (high amplitude resonance mode). Általában úgy tekintik, hogy ekkor a rendszer a taszító potenciál szerinti felületet képezi le [88, 89], más szerzők szerint azonban a vonzó kölcsönhatásra is érzékeny marad, ami leképezési hibákhoz vezethet [90]. Ez magyarázza a TM méréseknél a topográfiában a pásztázás irányával párhuzamosan gyakran megfigyelhető hamis lépcsőket. Tekintve hogy a tű nagy energiát hordoz, az üzemmód a felületet kismértékben roncsolhatja [91].

Ha a tű pályája a rezgés során végig a taszító erőhatás tartományában marad, a

rezgő tű amplitúdóját a felszín elasztikus tulajdonságai határozzák meg: az erőmodulációs üzemmód a Young-modulus feltérképezésére alkalmas [92].

AFM üzemmódok kalibrálására, leképezési hibák vizsgálatára gyakran alkalmaznak ismert struktúrájú mintafelszíneket. Ez mikrométeres nagyságrendben általában periodikus, azonos méretű hasábokból vagy hengerekből álló mátrix, mely alkalmas a készülék leképezési tulajdonságainak tetszőleges irány szerinti vizsgálatára. Nanométeres nagyságrendben polimer gömbök szolgálnak erre a célra. Mivel e göbök elmozdítása ill. összenyomása nem zárható ki, az így nyerhető információ kevésbé pontos, mint mikrométeres esetben. Atomos nagyságrendben ismert rácspériódusú minták, általában csillám vagy HOPG szolgálnak a kétdimenziós hitelesítés mintafelszínéül; a domborzat leképezését az egyes rácssíkok lépcsőin lehet vizsgálni. Utóbbi esetben azonban számolni kell a felszín a rácsexpanszió [93] miatti torzulásával, ami szintén bonyolulttá teszi az ilyen kísérletek kiértékelését. A 2.1.3 fejezetben említett, grafit felszínen kialakítható egy atomi réteg mély maratási gödrök ideális megoldást jelentenek erre a problémára, mivel – valószínűleg a rácssíkok közötti gyenge, VdW kölcsönhatás miatt – a gödrök mélységében a síkok között a tömbanyagban megfigyelhető 0.336 nm ráczállandótól számottevő eltérés nem mutatható ki [94, 95].

PLD-vel létrehozott szénfilmek atomi erő mikroszkópos vizsgálata [96, 97] rendezetlen, „göröngyös” ám egybefüggő felszínt mutat. A kompakt amorf film felszínén az AFM mérés a leválasztott rétegbe kevésbé beépült, rosszul kötődő, ~ 100 nm átlagos laterális átmérőjű részecskéket mutatott ki, amit a szerzők sp^3 -hibridizált szénklaszternek írnak le. Nincs irodalmi adat azonban lézerrel besugárzott HOPG felszín AFM vizsgálatáról.

2.3.2 Raman spektroszkópia

Szénfilmek minőségi jellemzésére legelterjedtebben használt módszer a Raman spektroszkópia [77]. A különböző szénmódosulatok – beleértve az amorf szén különféle összetételű változatait – jól megkülönböztethető karakterisztikus Raman-eltolódást mutatnak. A két alapvető kristályos szilárd módosulat a grafit, melynek maximuma 1580 cm^{-1} eltolódásnál mérhető, és a gyémánt, melynek karakterisztikus

eltolódása 1331 cm^{-1} - nál jelentkezik [98, 18]. Grafit esetén 2710 cm^{-1} - nál egy másodlagos maximum is megfigyelhető. A polikristályos szén jelenlétére két, széles maximum utal, 1580 cm^{-1} - nál a G (grafit) sáv, illetve 1350 cm^{-1} - nál a D („disordered”, rendezetlenségi) sáv [99, 18]. Míg a G vonal forrása egyértelműen a grafit rács C–C rezgése, a D vonal eredete vitás [99–102], nagy valószínűséggel rezonáns folyamatról van szó, melynek során valós elektronátmenet csatolódik egy fonon-módushoz, melynek \vec{k} vektora megegyezik az abszorpció folyamat $\pi - \pi^*$ átmenetével [102]. Egyes szerzők a D csúcsot az sp^3 hibridizált szénatomok C-C rezgéséből származtatják [106, 107], ami azonban nem magyarázza a csúcs gerjesztési frekvencia – függését. Sőt, D csúcs megfigyelhető olyan filmek vizsgálata során is, melyek nem tartalmaznak sp^3 hibridizált szénatomokat. A gyémánt-jellegű rácsrezgés ténylegesen a D csúcsra szuperponálódva jelenik meg, azonban, mivel a grafitikus komponens Raman-hatáskeresztmetszete ötvenszerese a gyémántnak, csak enyhén grafitizált gyémántrétegek esetén észlelhető [18].

Több irodalmi forrás alapján a szén - filmek Raman spektrumai a grafitikus szénmódosulatok megkülönböztetéséhez és szerkezeti jellemzéséhez szükséges leghasznosabb információkat tartalmazzák [18, 103, 104, 105]. Habár a transzmissziós elektronmikroszkópia pontos szerkezeti jellemzésre sokkal alkalmasabb, a Raman spektroszkópia használatát egyszerűsége és gyorsasága indokolja. A D és G csúcsok a fő információhordozók; intenzitásuk aránya, vonalszélességük (félértékszélesség) jelentősen függ a struktúrától, sőt hullámszámuk is enyhe eltolódást mutat a bázissík-korrelációhossz függvényében [102, 104]. Mivel a D csúcs egy olyan rezonáns folyamat következménye, ami kristályos szerkezetben nem Raman-aktív, a polikristályos módosulat biztos ismérve. Ugyanakkor a rendezetlenség növekedésével kiszélesedése és intenzitás-növekedése sokkal jelentősebb. Amorf, gyémántszerű módosulatok esetén egy lassan lecsengő alacsony energiájú vállként kapcsolódik a G csúcshoz [64]. Utóbbi effektust P. V. Huong az ún. áthidalt grafit szerkezettel magyarázza, melyben a grafit rácssíkok között alakulnak ki kötések [98]. Több szerző megfigyelte, hogy kifűtés hatására az ilyen anyagokban grafitikus rendeződési folyamat indul meg [64, 63]. Eddigiek alapján összefüggést lehet találni a bázissík-korrelációhossz (~grafitikus krisztallitméret) és a csúcsok intenzitásaránya között [18]:

$$(11) \quad L_a [\text{\AA}] = 44 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}$$

ahol I_D és I_G az egyes csúcsok integrált intenzitásai. A paraméter-mátrix pontos ismerete híján pillanatnyilag ez az egyetlen, képlettel felírható összefüggés.

Összetett mikroszkopikus struktúrák minőségi jellemzésére a gerjesztő lézer fényét egy mikroszkóp segítségével fókuszálják a mintára; ezzel a mikro- vagy területszelektív Raman spektroszkópiának nevezett módszerrel pl. lokális leválasztások vizsgálata válik lehetővé.

2.3.3 Egyéb, szénfilmek vizsgálatára használatos analitikai módszerek

Különbféle szénmódosulatok minőségi és szerkezeti jellemzésére még számos technika használatos, melyekkel azonban nem végeztem vizsgálatokat, így csak röviden említem a legfontosabbakat.

A transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) a legszéleskörűbben alkalmazható szerkezetvizsgálati módszer. Pontos, könnyen kiértékelhető eredményeket ad. Hátránya a speciális mintaelőkészítési igénye (a minta nem lehet vastagabb ~200 nm – nél), és a mérések relatív lassúsága.

A szénfilmek sp^2/sp^3 hibridizált állapotú összetevőinek pontos aránya elektron energia – veszteségi spektroszkópiával (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) határozható meg.

Infravörös spektroszkópiával elsődlegesen a kémiai kötésekről nyerhető információ. Szénfilmek esetében a jellegzetes C–H rezgési frekvencia ismeretében a hidrogén jelenlétének kimutatására alkalmazzák.

A Rutherford visszaszórási spektroszkópia (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) során a vizsgált mintát könnyű ionokkal (He^{++} vagy különálló protonok) sugározzák be: ezek szóródása alkalmas kvantitatív mélységi koncentrációs profilozásra, felületi koncentrációs mérésekre valamint kristályszerkezetek minőségi jellemzésére [77]. A módszer a vizsgált anyagot nem, vagy csak kevésbé roncsolja. HOPG vizsgálata során az irodalomban tisztázták a kezeletlen HOPG-n végzett mérésekkel az egykristálytól való szerkezeti eltérés jellegét [108], vizsgálták a lézeres

kezelés hatására létrejövő rendezetlen réteg vastagságának lézer energiasűrűség függését, és olvadási küszöböt határoztak meg 0.6 J/cm^2 értéknél [56]. Az olvadás bizonyítására használt ionvándorlásos technika alkalmazása esetén az implantált ionok mélységi eloszlásának vizsgálatát végezték RBS-el. Ugyanezen szerzők adnak hírt elsőként ionbombázással létrehozott rendezetlen szénrétegek kifűtés hatására bekövetkező epitaxiális visszaépüléséről [68].

Rugalmas szórési spektroszkópia (Elastic Recoil Spectroscopy, ERS) igen hasonló a Rutherford visszaszórési spektroszkópiához. Hidrogént tartalmazó filmeket a mag–mag ütközéshez elegendő energiájú He ionokkal bombázva abból hidrogén ionok szakíthatók ki. A vizsgált film hidrogéntartalma a hidrogénion-áramból közvetlenül meghatározható.



2.4 PROBLÉMAFELVETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Áttekintve a szénmódosulatok jellemzőit, előállításuk módjait és a jellemzésükre felhasznált módszereket, a következő, megválaszolandó problémákkal szembesültem:

- Különféle szén vékonyrétegek előállítása valósítható meg impulzuslézeres anyagleválasztással, melyhez gyakran alkalmaznak UV lézereket, céltárgyként HOPG - t. A létrejött filmek tulajdonságait, a leválasztási paramétereiktől való függését széles körben vizsgálták, nem fordult azonban különösebb figyelem a besugárzott céltárgy változó tulajdonságaira. Ezért célul tűzöm ki HOPG felszín UV impulzuslézeres ablációjával létrehozott struktúrák morfológiai és szerkezeti vizsgálatát:
 - ♦ Az ablációs görbe felvétele és az ablációs mechanizmus megértése szempontjából különösen fontos morfológiai vizsgálatokat lézerrel kezelt HOPG felszínen valódi háromdimenziós topográfiát rögzítő mikroszkópiai módszerrel eddig még nem végeztek, a morfológiai méréseket atomi erő mikroszkóppal hajtom végre. A szén rétegek szerkezeti tulajdonságainak változásait az általánosan használatos mikro-Raman spektroszkópiával követem.
 - ♦ HOPG felszín lézeres kezelését széles körben vizsgálták látható és infravörös hullámhosszakon, kevés az adat azonban UV lézer alkalmazásáról ezen a területen. Ezért célul tűzöm ki ArF (193 nm) és KrF (248 nm) UV lézerekkel HOPG felszínen létrehozott struktúrák különbségeinek összehasonlító analízisét.
- Az atomi erő mikroszkóp különféle üzemmódjainak nanométeres nagyságrendű leképezési tulajdonságai nincsenek kellőképpen tisztázva. A problémát megfelelő, ismert struktúrájú modellfelszín választásával lehet megoldani. Ezért célul tűzöm ki a különböző atomi erő mikroszkóp üzemmódok leképezési tulajdonságainak vizsgálatát HOPG felszínen oxidatív maratással létrehozott 0.336 nm mélységű, kör alakú gödrökön mint modellstruktúrán:
 - ♦ A laterális erő AFM üzemmódban rögzített ábrákat gyakran értelmezik a vizsgált anyag súrlódási erőterképeként. Ez a konstans normális erő

feltétel teljesülése esetén igaz. Ezért célul tűzöm ki a normális erő állandóságának vizsgálatát laterális erő AFM üzemmód esetén.

- ◆ Habár a topográfia-indukált laterális erő jelről (F_{tp}) léteznek irodalmi adatok, még senki sem vizsgálta meg a topográfiai struktúra normálisa és a tű pásztázási iránya által bezárt szög hatását F_{tp} -re. Ezért célul tűzöm ki a topográfia-indukált laterális erő jel szögfüggésének vizsgálatát monoréteges lépcső struktúrákon.
- ◆ Irodalmi adatok szerint grafit felszín atomos lépcsőin nem csak domborzati eredetű laterális erő növekmény figyelhető meg. E lépcsőkön geometriai megfontolásokon alapuló számítások az adhézió csökkenését jósolták, amit NaClO_4 oldatban végzett mérésekkel bizonyítottak. Nem történt mérés azonban maratási gödrök peremén, atmoszferikus körülmények között. Nincs adat továbbá az adhéziós erő és a súrlódási koefficiens hatásának szétválasztásáról. Ezért célul tűzöm ki a grafit felszín monoréteg magasságú lépcsőin jelentkező laterális erő növekményben a súrlódási együttható és az adhéziós erő megváltozásából származó hatás szétválasztását.

3. EREDMÉNYEK

3.1 ATOMI ERŐ MIKROSZKÓP LEKÉPEZÉSI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA OXIDATÍV MARATÁSNAK ALÁVETETT HOPG FELSZÍNEN MINT MINTASTRUKTÚRÁN

Tekintve az AFM technikák az irodalmi áttekintésben részletezett nehézségeit, a következő fejezetben a rendelkezésre álló TopoMetrix® Explorer™ TMX 2000 készülék képességeinek, hibáinak és korlátainak tudományos igényű vizsgálatát végzem el. A grafit (002) felszín illetve az ezen jelenlevő/kialakítható atomi nagyságrendű struktúrák: egy-néhány atomi rétegnyi lépcsők illetve maratási gödrök optimális modellfelszínként szolgálnak ezekhez a mérésekhez.

3.1.1 Kísérleti elrendezés

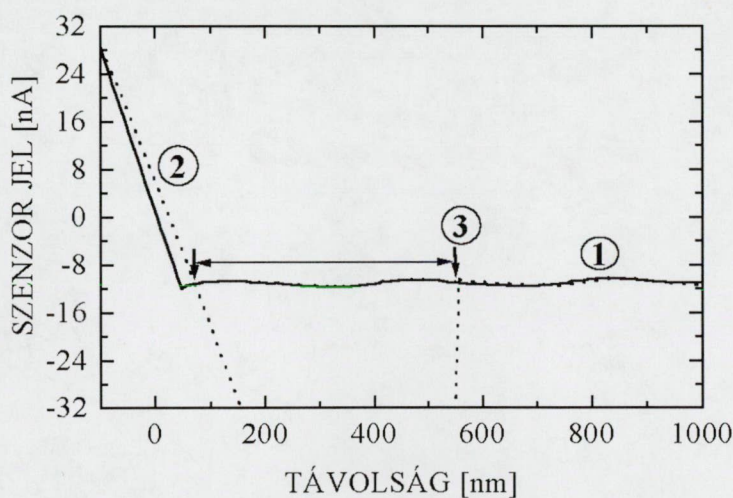
Frissen hasított ZYB minőségű HOPG mintát² kvarckemencében, atmoszférikus körülmények között 650° C hőmérsékleten 30 perces kifűtésnek vetettem alá. Ezzel a módszerrel a kísérleteim során 80 – 240 nm átmérőjű, egy atomi réteg mélységű maratási gödröket sikerült létrehozni, az egyes minták esetén ~20% szórással, ami alapján a felhasznált HOPG mintákat az egyforma maratási gödröket nukleáló fajtába lehet besorolni.

AFM méréseket a rendelkezésre álló összes üzemmódban végeztem. Kontakt üzemmódú mérésekhez TopoMetrix Standard tűket használtam; ezek anyaga Si₃N₄, tartórugója V-alakú, 200 μm hosszúságú, névleges elhajlási rugóállandója 0.032 nN/nm, effektív torziós rugóállandója ~200 nN/mrad [78], a tű hegyének névleges görbületi sugara 50 nm. A pásztázási irány merőleges volt a tartórugó hosszanti tengelyére. Topográfiai és laterális erő üzemmódú mérések esetén 1 nN tűnyomást alkalmaztam. A szenzor kalibráció átlagos értéke ekkor 0.11 nN/nA. Mivel a laterális erő üzemmód közvetlenül a L–R jelet ábrázolja, nA-ben skálázva, súrlódási

² Advanced Ceramics gyártmány. A (002) krisztallitsíkoknak a mintafelszín síkjára vonatkozó orientációja ZYB minőség esetén $0.8 \pm 0.2^\circ$, ZYH esetben $3.5 \pm 1.5^\circ$. A névleges sűrűség 2.255-2.265 g cm⁻³ mindkét minőségre.

erő (FM) mérésekhez az átszámítási tényező meghatározása szükséges. Egyszerű geometriai megfontolások és a torziós rugóállandó ismeretében a laterális erő kalibrációs faktor 3.4 nN/nA -nek adódott. Ez azonban csak közelítő értéknek fogadható el, tekintve, hogy a rugólemez összetett, nyomóerő – súrlódási erő függő elhajlását nem veszi figyelembe.

Adhéziós erőket LFS üzemmódban szintén Standard tűkkel mértem. Mivel ez esetben az AFM felhasználói kézikönyve szerinti kiértékelésre nincs lehetőség, az adhéziós erőt a tartórugó névleges rugóállandójának figyelembevételével az LFS görbe lineáris közelítő szakaszára (8. ábra 1 szakasz; VdW vonzó kölcsönhatás, nagy távolságban) illesztett egyenesnek a meredek felfutó szakasszal (8. ábra 2. szakasz; r^{-12} taszító kölcsönhatás) való metszéspontjának a felszíntől való elszakadás pontjáig (8. ábra, 3. pont) mért távolságból számítottam.



8. ábra: Lokális erő spektroszkópia. Folytonos vonal: a tű közelítése a felszínhez; szaggatott vonal: a tű távolítása a felszíntől. 1. szakasz: van der Waals vonzó tartomány, 2. szakasz: taszító (kontakt) tartomány, 3. pont: a felszíntől való elszakadás pontja.

Rezgetett üzemmódokhoz magas rezonancia-frekvenciájú NanoProbe® tűket alkalmaztam, ezek tartórugójának névleges rugóállandója 26 – 86 nN/nm, a tű névleges sugara 10 nm. Az alkalmazott tűk 100 – 300 kHz tartományban mutattak rezonanciát. NCM és TM méréseket különböző szabad (a mintától nagy távolságban beállított) amplitúdókkal (5 – 10 nm és 50 – 100 nm) illetve különböző visszacsatolási amplitúdócsökkenésekkel (~20 – 50 % a szabad amplitúdóhoz képest), mind amplitúdó és fázisdetektálással végeztem. A gerjesztő frekvenciát a rezonanciagörbe magas frekvenciájú oldalának nagy meredekségű szakaszára állítottam be, hogy NCM

esetén a tapogató üzemmódba ugrást elkerüljem. A visszacsatolás létrehozásakor minden esetben ellenőriztem a tű felszínhez való közelítésekor bekövetkező amplitúdócsökkenés menetét, hogy a két üzemmód egyértelműen megkülönböztethető legyen.

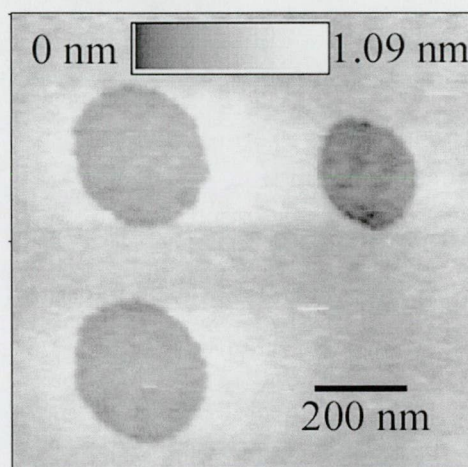
Minden pásztázó üzemmódban a PID beállítás hangolásával minimalizáltam a visszacsatolási zajt.

Szükségesnek tartom megjegyezni, hogy az AFM mérések statisztikai pontossága, zaja igen nagy számú paraméter függvénye, mintánként, tűnként és mérésenként különböző lehet. Mint az az irodalomban szokásos, kielégítő pontosságúnak fogadom el a készüléknek a felhasználói kézikönyv szerint elvégzett kalibrációját.

3.1.2 Az atomi erő mikroszkóp egyes leképezési hibái

A 9. ábra maratott grafit felszín TM üzemmódú leképezését mutatja. A maratási gödrök egy atomi réteg mélységűek, peremeiken a rács egyszerű terminációjától való topográfiai eltérés nem látható, szemben más szerzők megfigyeléseivel, akik – egyenes lépcsők mentén – a felső grafitsík felpödrődéséről számolnak be [109].

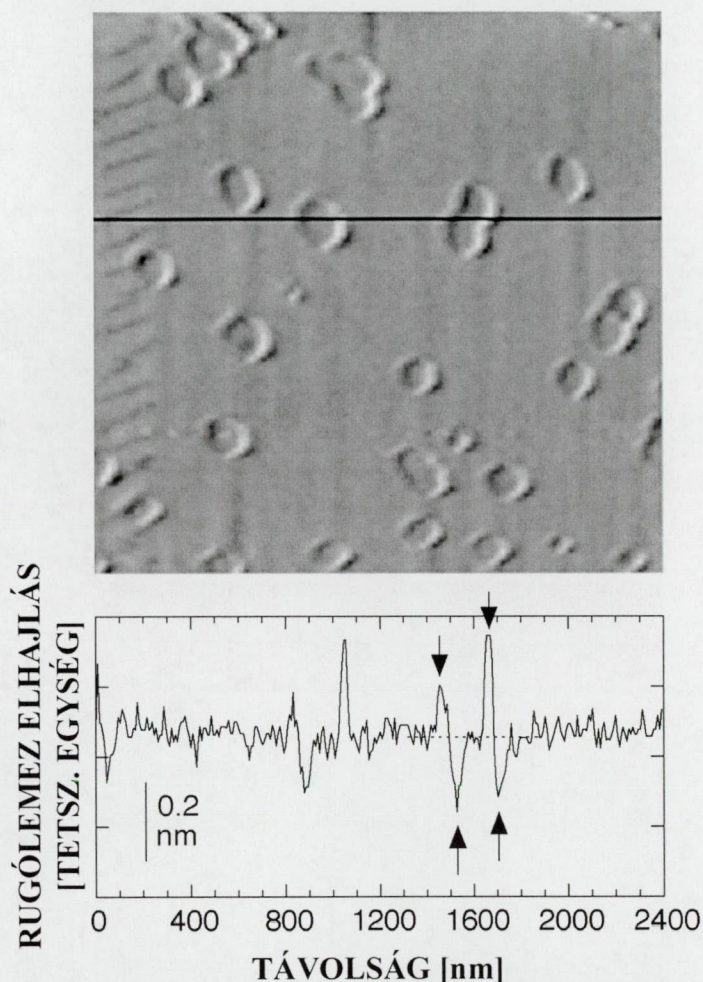
Hogy a laterális erő üzemmódban rögzített képek sűrűdési erőterképként értelmezhetőek legyenek, és a dinamikus sűrűdési együtthatót mint anyagi jellemzőt



9. ábra: Grafit felszínén létrehozott egy atomi réteg mély maratási gödrök kopogtató (TM) AFM üzemmódban rögzített képe.

meg tudjam határozni, elsőként a konstans normális erő feltételnek kell teljesülnie. A normális erő két komponense az adhéziós erő és a tű nyomóereje. Előbbit homogén anyagi minőségű minta esetén állandónak tekinthetjük, így a feltétel a tűnyomás állandóságára vonatkozik. Ez állandó erő üzemmód esetén – melyben az L–R jel is megjeleníthető – a háttérzaj, és változó domborzati struktúrákon a visszacsatolás beállításának is a függvénye. A pásztázás során a visszacsatolás nem képes

tökéletesen kompenzálni a felszín változásait, így például meredek élek leképezése során tranziens zavarok keletkezhetnek a tűnyomásban.



10. ábra: fenn: maratási gödrök kontakt állandó erő AFM üzemmódú vizsgálata során rögzített szenzor ábra, azaz a T és B detektorpárok áramának különbsége; lenn: az ábra kijelölt vonal menti metszete.

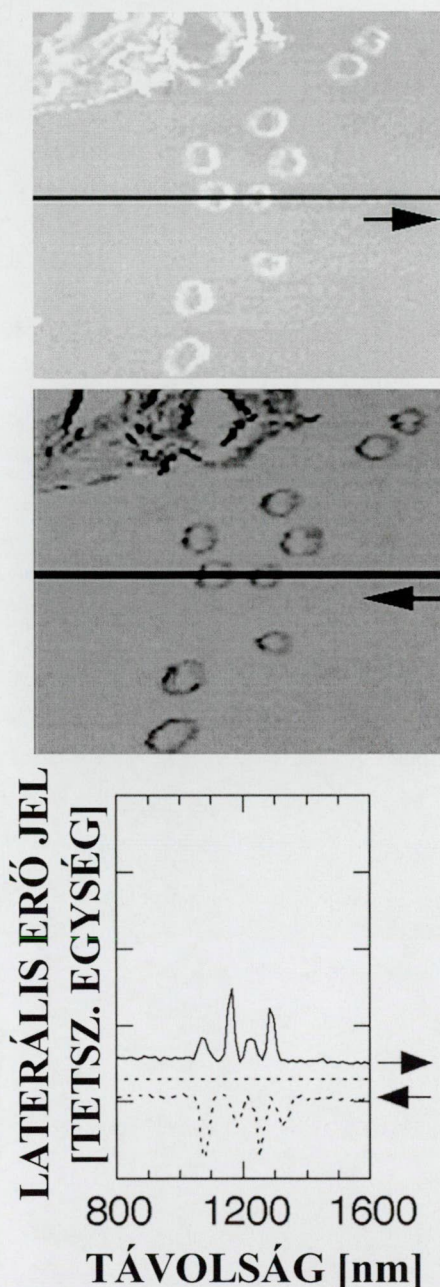
A 10. ábrán maratási gödrök CM mérése során rögzített szenzor ábra látható. A kijelölt vonal mentén készített metszet alapján a zaj elhanyagolható a maratási gödrök pereménél megfigyelhető jelekhez képest, így csak ez utóbbiakat vizsgáltam meg tüzetesebben. A tűnyomás az ismert szenzor kalibráció figyelembevételével számítható. A beállított 1 nN nyomóerőhöz képest a maximális eltérés 8 pN értéknek adódik. Figyelemre méltó ugyanakkor, hogy a bázissík felől a peremre érve a szenzor jel megnövekszik, a gödörbe lépéskor várható (és később tapasztalható) csökkenéssel

szemben. Növekedés figyelhető meg továbbá akkor is, ha a tű a pásztázási iránnyal párhuzamos peremen halad, holott ekkor – mivel a tű nem lép a gödörbe – topográfiai hatások nem jelentkeznek. Ez csak úgy magyarázható, ha a szenzor jel nem-topográfiai hatásokra is érzékeny. A laterális erő üzemmódban rögzített 11. ábra megnövekedett erőket mutat a maratási gödrök peremén, ami alapján azt a munkahipotézist tettem (melyet később be is bizonyítottam), hogy a szenzor ábrán megfigyelt effektus a tű torziójával van összefüggésben.

A CM üzemmódban rögzített topográfia (12. ábra), mint az a szenzor ábra alapján várható volt, a maratási gödrök peremein 0.4 – 0.6 nm magasságú karimát mutatott ki. E karima ellenkező irányú pásztázáskor negatív irányban, 0.5 – 0.75 nm mélységű árokként jelenik meg. Tekintve, hogy ezek a karimák/árkok a valóságban nem léteznek (lásd 9. ábra), a felszín ezen pontjaihoz a szenzorkalibráció alapján 13 – 24 pN nyomóerő-változás rendelhető.

A 10–12. ábrákon megfigyelt jelenségek magyarázatára a következő hipotéziseket állítottam fel: i) Feltételezve, hogy a lézernyaláb a tű reflektáló felületének közepére van állítva, a tű megdőlése, melyet a

pásztázás során a súrlódási erők idéznek elő, a megdőlés szögétől függő mértékű magasságváltozást eredményez (13. a. ábra), ami sík felszín esetén topográfiai alapszint-emelkedéshez vezet. A hatás szimmetrikus a pásztázás irányára, és –



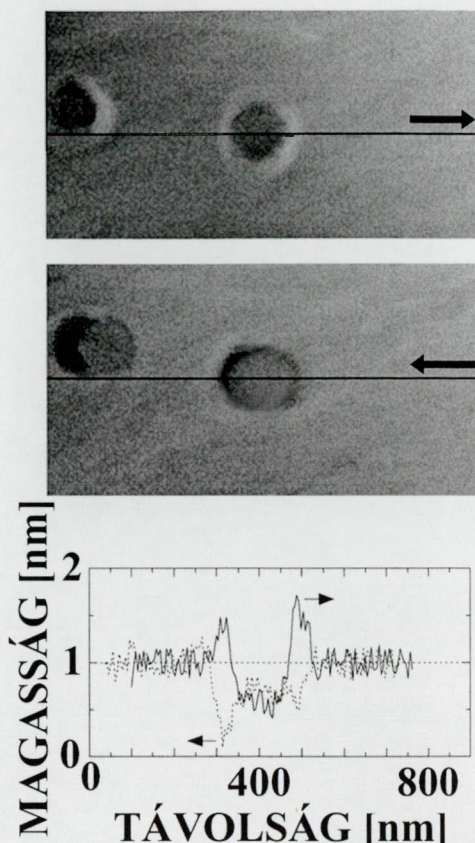
11. ábra: fenn: maratási gödrök laterális erő AFM üzemmódú képe, pásztázási irány balról jobbra; középen: maratási gödrök laterális erő AFM üzemmódú képe, pásztázási irány jobbról balra; lenn: az ábrák kijelölt vonalak menti metszetei.

geometriai megfontolásokon alapuló – becslésem szerint átlagos súrlódási erők esetén a készülék észlelési küszöbénél kisebb. Nem okozhatja tehát a megfigyelt effektust. ii) Feltételezve, hogy a fotodetektor ferde, az elhajlás szögétől függő, a pásztázás irányára aszimmetrikus topográfiai műhiba keletkezik (13. b. ábra), mely a detektor ferdeségétől függően jelentős mértékű is lehet.

A ii) pontban foglaltak megmagyarázzák a megfigyelt jelenségeket. A szenzor ábra vonalmenti metszetét vizsgálva a következő állítások tehetők: a) amint a tű eléri a maratási gödör peremét, a megnövekedett súrlódási erő hatására (11. ábra) megdől, ami azonban a ferde detektor miatt a topográfiai jelben is változást okoz, így hamis topográfiát eredményezve; b) a tű belép a gödörbe, elhagyva a megnövekedett súrlódási erő zónát: mind a valódi, mind a

súrlódás–indukált topográfiai hatás a T–B jel csökkenését eredményezi, ami után a visszacsatolás stabilizálódik míg a tű a gödör alján halad; c) a tű eléri a gödör szemközti peremét, ahol a topográfia emelkedik (növekvő T–B jel), míg a megnövekedett súrlódás csökkentené a szenzorjelet (megdől a tű), azonban a ferde detektor miatt mindkét hatás pozitív irányban összeadódó kitérést okoz; d) a tű elhagyja a megnövekedett súrlódási erő tartományát, kiegyenesedik, ami a ferde detektor miatt kismértékű szenzorjel-csökkenéssel jár.

A készülék ellenőrzése igazolta a feltételezést: a fotodetektor gyárilag ferdén lett beszerelve, beállítása után a fent leírt effektus megszűnt. Mivel a beállított 1 nN túnyomástól mért maximális eltérés értéke néhány százalékon belüli, a továbbiakban elhanyagolhatónak tekintem. Az FM üzemmódban rögzített ábrák tehát – állandó

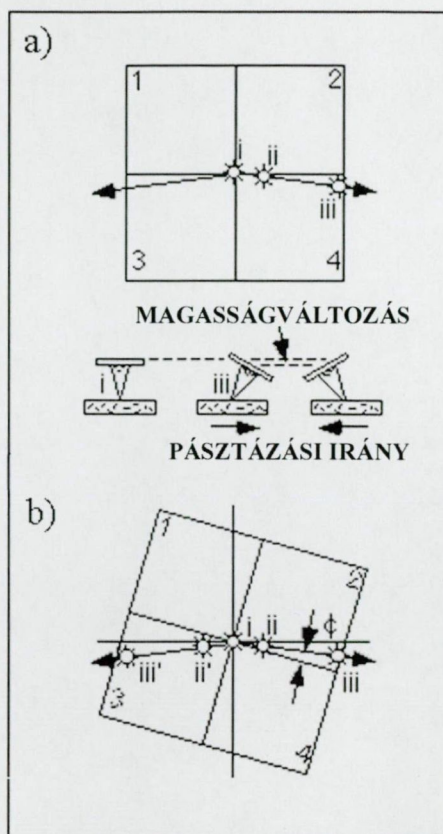


12. ábra: fenn: maratási gödrök kontakt állandó erő AFM üzemmódú képe, pásztázási irány balról jobbra; középen: maratási gödrök kontakt állandó erő AFM üzemmódú képe, pásztázási irány jobbról balra; lenn: az ábrák kijelölt vonalak menti metszetei.

adhéziós erő esetén – a felszín súrlódási együttható – térképének tekinthetők, amennyiben a topográfiai hatásokat lehetséges egyértelműen elkülöníteni.

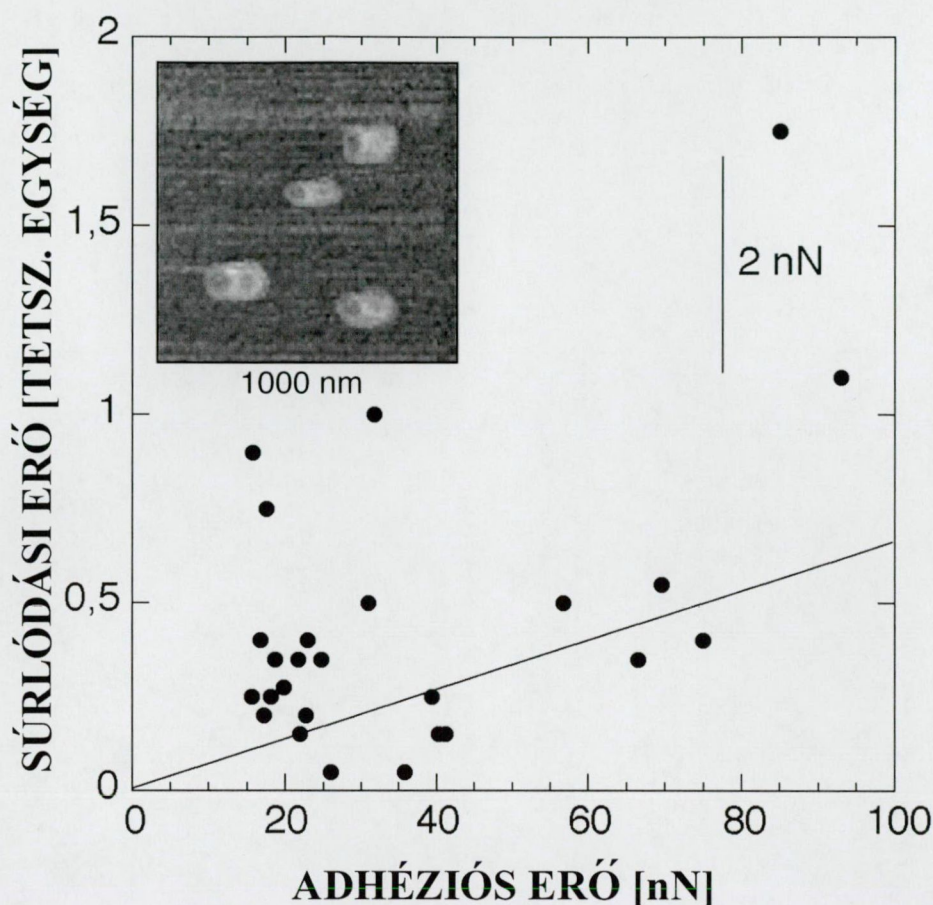
A szenzor (10.) ábra azonban egy további kérdést is felvet. Mint látható, a maratási gödrök peremén fellépő visszacsatolási hiba aszimmetrikus a pásztázás irányára, nagy valószínűség szerint az alkalmazott tű aszimmetriája miatt. Ismert tény, hogy a Standard tűk geometriai jellemzői jelentősen eltérhetnek a névlegestől, ami különböző kontakt felszínt, vagyis különböző adhéziós erőt eredményez. A 9. egyenlet szerint – állandó rugóerő esetén – az adhéziós erő és a súrlódási erő közötti lineáris függvény meredeksége a súrlódási együttható. Elegáns módszernek kínálkozik tehát a súrlódási együttható meghatározására FM méréssorozat elvégzése különböző tűkkel, megegyező rugóerő mellett.

Különböző tűkkel, pontonként öt mérés átlagolásából számított súrlódási erő – adhéziós erő diagram látható a 14. ábrán. A súrlódási erőket a bázissíkon, a 10. egyenletben leírt módszerrel számítottam ki. Az adhéziós erő meghatározására LFS üzemmódot alkalmaztam, minden esetben a megfelelő súrlódási erő ábra felvételéhez alkalmazott tűvel. Minden mérést ugyanazon a HOPG referencia felszínen végeztem. Az eredmények szórása igen nagy, de jelentős részük határozott korrelációt mutatott. Öt mérési pont szélsőségesen magas súrlódási erőről tanúskodik; a hozzájuk tartozó FM ábrákon a maratási gödrök „szellemképpel” jelennek meg (14. ábra, betét), amit a felszínnel több pontban érintkező tűvel magyarázok. E pontok elhagyásával a mérési adatokra illesztett egyenes meredekségéből a dinamikus súrlódási együttható értéke $0.022 \pm 10\%$ -nek adódott, ami jó egyezésben van az irodalmi adatokkal [81, 83]. További méréseimben



13. ábra: a) Szabályosan beszerelt fotodetektoron súrlódási erők hatására jelentkező topográfiai leképezési hiba. b) Ferdén beszerelt fotodetektoron súrlódási erők hatására jelentkező topográfiai leképezési hiba. i, ii, iii a lézervolt különböző reflektálódási helyeit jelenti a laterális erő függvényeként.

olyan tűket alkalmaztam, melyek az egyeneshez legközelebbi pontokat szolgáltatták.



14. ábra: Grafit bázissíkon, különböző tűkkel pontonként öt mérés átlagából meghatározott súrlódási erők az adhézsiós erő függvényében. A súrlódási erő kalibrációs faktorról meghatározott erő lépték az ábra jobb felső sarkában látható. Öt mérési pont különösen magas súrlódási erőt mutat; a használatukkal rögzített laterális erő ábrákon látható szellemképek (lásd betét ábra) szerint több csúccsal érintkeznek a felszínhez. A mérési pontokra illesztett egyenes meredekségéből meghatározott dinamikus súrlódási együttható értéke 0.022.

Összegezve: atomi erő mikroszkóp kontakt állandó erő és laterális erő üzemmódját vizsgáltam egy atomi réteg mélységű maratási gödrökön mint mintastruktúrán. Kimutattam, hogy a detektor gyári beszerelési hibája leképezési hibát okoz. Bebizonyítottam, hogy a lépcső struktúrákon létrejövő, a detektor ferdeségéből fakadó leképezési hibából ill. a visszacsatolás véges időállandójából származó nyomóerő – változás elhanyagolható ($< 2.5\%$) a beállított 1 nN rugóerőhöz képest. Meghatároztam a HOPG felszín dinamikus súrlódási együtthatóját ($0.022 \pm 10\%$). Kimutattam, hogy az adhézsiós erő széles tartományban változik az alkalmazott tű függvényében. Eredményeim rávilágítanak a nanométeres tartományban végzett mérések hibaanalízisének fontosságára.

3.1.3 Megnövekedett súrlódási, adhéziós és vonzó erők mérése maratási gödrök peremein

Következő méréseimet a topográfia-indukált és a tényleges súrlódási erő jelek szétválasztására végeztem.

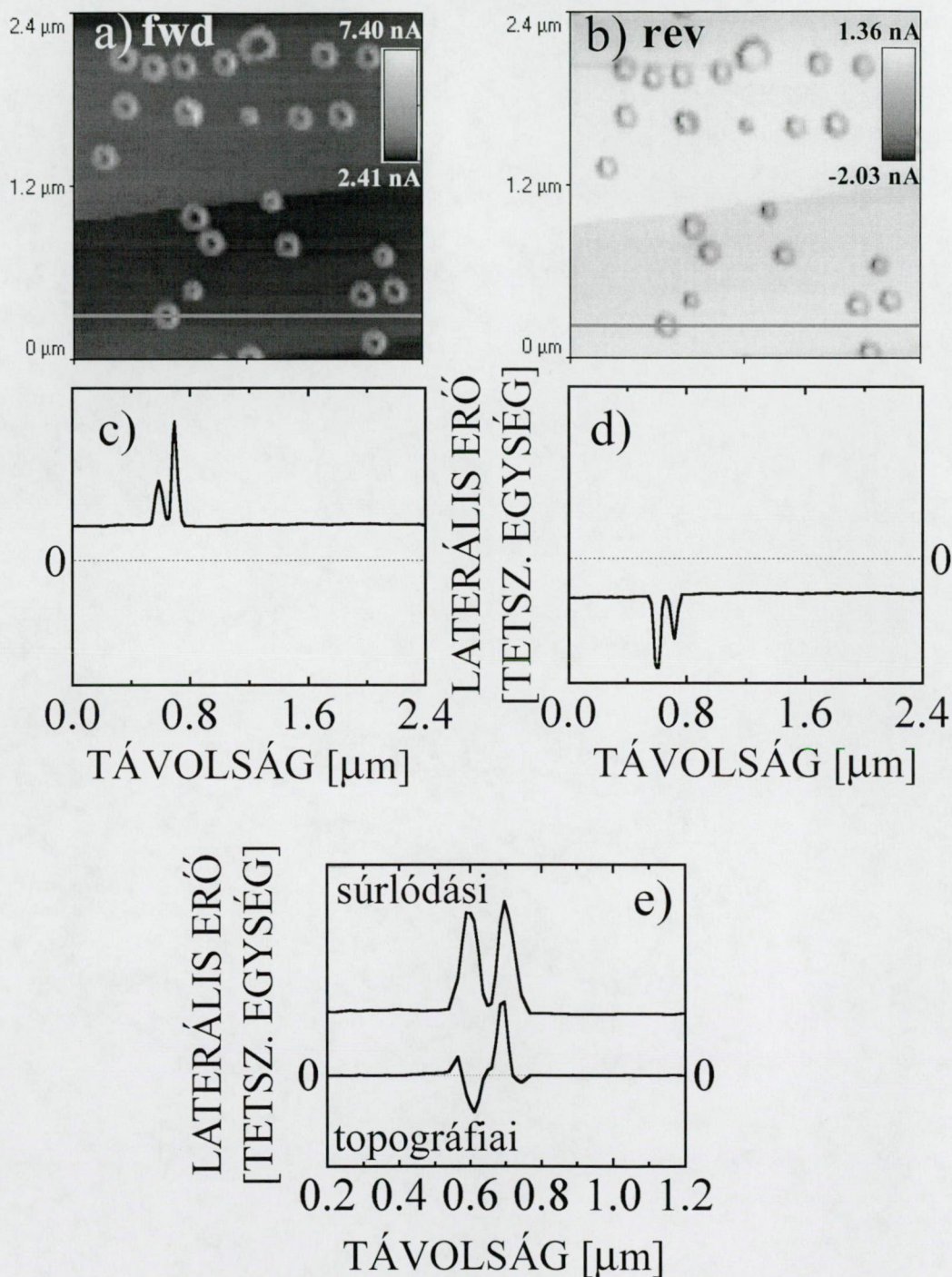
Egy laterális erő ábrapár látható a 15. a), b) ábrákon. A bázissíkon megfigyelhető laterális erő – „lépcső” származhat a tű aszimmetriájától (mivel a pásztázás során a kontaktus szöge változik) vagy a tűnyomás kismértékű megváltozásától. Gyakran megfigyelhető az FM mérések során, főként cső pásztázó elem használatakor. A maratási gödrök peremein megnövekedett laterális erő képi megjelenítése az „oda” ábrán hegyek, míg a „vissza” ábrán völgyek formájában (a színskálán világosabb illetve sötétebb) látható.

A két ábra színskálája különböző. Az FM ábrákon vonallal jelölt sík menti metszetet ábrázoltam a c) és d) grafikonokon; jól látható, hogy a „vissza” (d) ábrán az előjelek – a jel L–R formájú származtatásából következően – ellenkezőek az „oda” (c) ábrához képest. Az e) grafikon felső vonala a tiszta súrlódási, alsó vonala a topográfiai komponens. Utóbbi előjelében függ a pásztázás irányától.

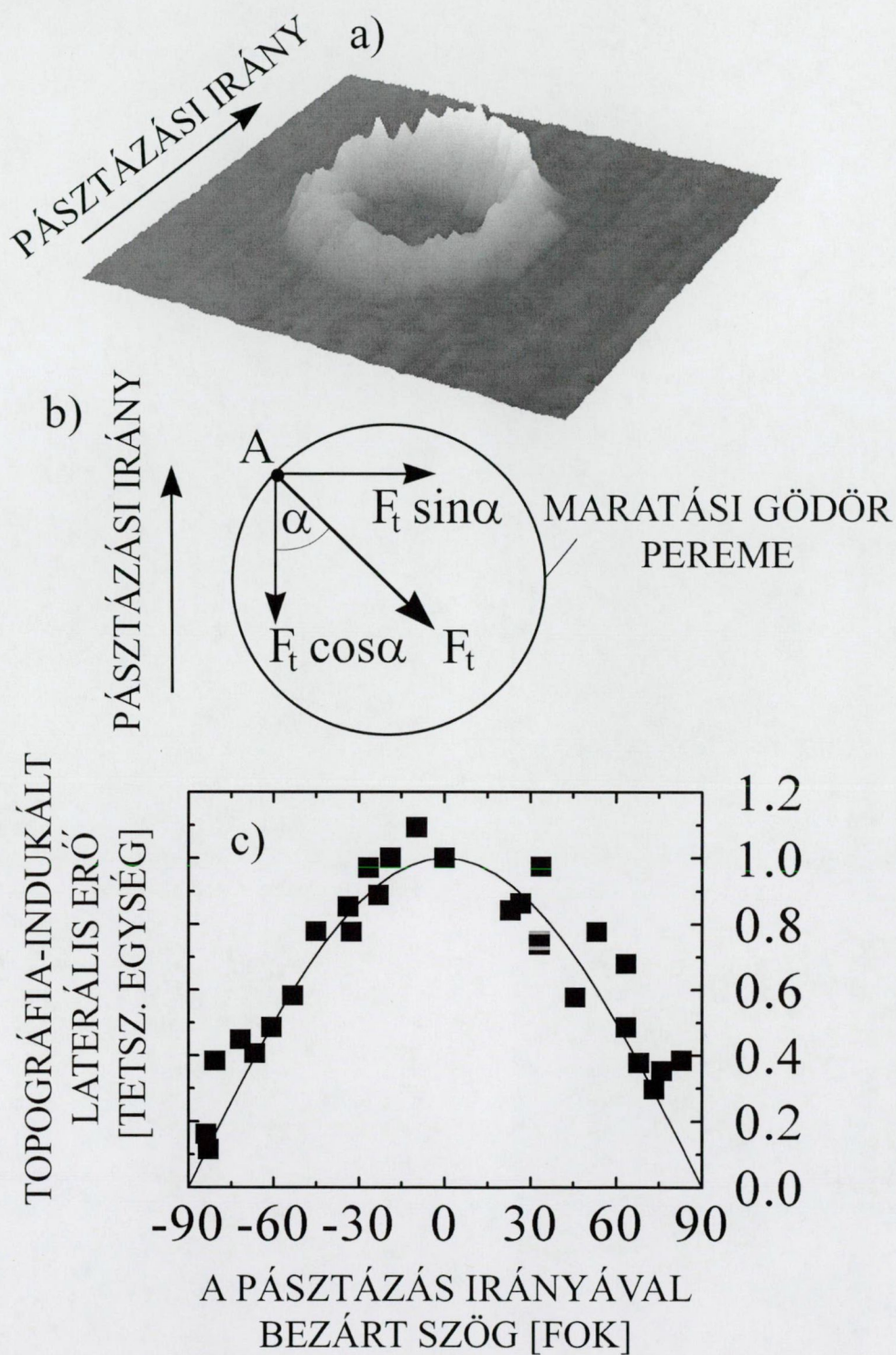
Habár a topográfia-indukált laterális erő jelről (F_{tpi}) léteznek irodalmi adatok, még senki sem vizsgálta meg a topográfiai struktúra normálisa és a tű pásztázási iránya által bezárt szög hatását F_{tpi} -re. Erre a problémára a maratási gödrök szolgáltatnak igen elegáns megoldást. A topográfia-indukált erőt (F_t) tekintsük kényszererőnek, mely a tűt a kör alakú maratási gödör pereme mint pálya menti mozgásra igyekszik kényszeríteni. Ez az erő két merőleges komponensre bontható fel: $F_t \sin(\alpha)$ és $F_t \cos(\alpha)$ ahol α a tű pásztázási vonala és a kényszererő-vektor által bezárt szög (16. b. ábra). A pásztázás irányára merőleges komponens ($F_t \sin(\alpha)$) csak a T–B csatornában okoz eltérést, a perem topográfiai leképezését eredményezve, az FM üzemmódra nincs hatással. A pásztázási irányra vetített komponens ($F_t \cos(\alpha)$) a tű laterális megdőlésére vezet, tehát megegyezik a fent említett F_{tpi} erővel.

A 16. c. grafikonon öt maratási gödörön mért, egységre normált topográfia-indukált laterális erő – növekmények (lásd 10. egyenlet) pontonkénti átlagát ábrázoltam. Az illeszkedés a (folytonos vonallal ábrázolt) \cos függvényre jól látható,

tehát a topográfia – indukált laterális erő jel szögfüggése jól modellezhető egy centrális kényszererő feltételezésével.



15. ábra: Maratási gödrök laterális erő üzemmódú képei (fenn; a két kép színskálája különböző) a) az ábra szerint balról jobbra b) jobbról balra haladó pásztázással rögzítve; c) az (a) ábrán kijelölt vonal menti metszet, d) a (b) ábrán kijelölt vonal menti metszet, e) a laterális erő 10. képlet szerint meghatározott topográfia- és súrlódási erő indukált komponense.



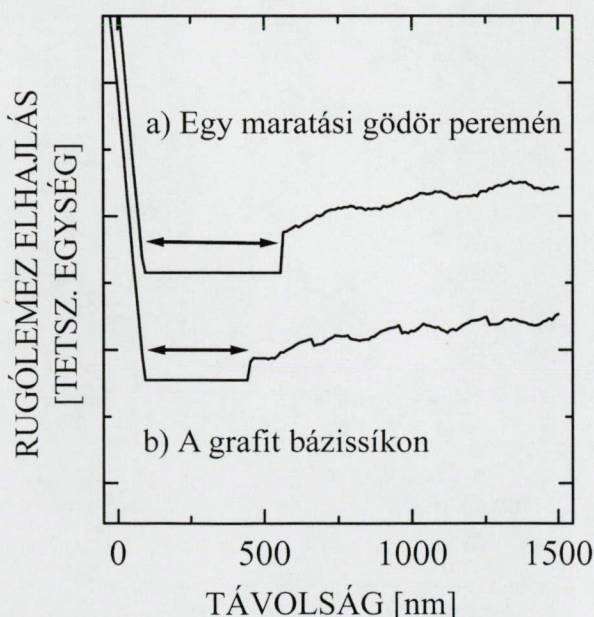
16. ábra: a) Egy maratási gödör peremén fellépő laterális erő növekmény három dimenziós megjelenítése. b) A tű és a gödör pereme közti kölcsönhatás szemléltetése (kölcsönhatási pont A betűvel jelölve), a a tű pásztázási iránya és a gödör peremének normálisa által bezárt szög, F_t a topográfia-indukált kényszererő. c) Négyzetek: a mért laterális erő topográfia-indukált komponense α függvényében; pontonként öt mérés átlaga, egységre normálva. A folytonos vonal egy illesztett koszinusz függvény.

A 15. e. grafikon felső görbéje (és számos további mérés) szerint a maratási gödrök peremén a 10. formula alapján számolt súrlódási erő $\sim 100\%$ -os növekményt mutat a bázissíkhhoz képest. Ez a növekmény az adhéziós erő és a súrlódási együttható lokális megváltozásával magyarázható. Mint azt már az irodalmi áttekintésben említettem, grafit felszín atomos lépcsőin mutattak ki nem-domborzati eredetű laterális erő növekményt [81], amit az itt megjelenő rácssík eltérő súrlódási együtthatójával magyaráztak. Más szerzők [110] geometriai megfontolásokon alapuló számításaikkal az adhézió csökkenését jósolták grafit felszín atomos lépcsőin, amit az ún. pulzáló erő üzemmódban, NaClO_4 oldatban ki is mértek. Nem történt mérés azonban maratási gödrök peremén, atmoszferikus körülmények között. Nincs adat továbbá az adhéziós erő és a súrlódási együttható hatásának szétválasztásáról. A továbbiakban részletezett vizsgálataim erre irányulnak.

A megnövekedett súrlódást mutató tartomány szélessége a pásztázásra merőleges éleken $91.7 \pm 6.2 \text{ nm}$ (sd), párhuzamosan azonban csak $82.5 \pm 8.1 \text{ nm}$ (sd). A különbséget az irodalomból ismert „stick-slip” effektus miatti kiszélesedéssel magyarázom. A bázissíkon mért súrlódási erők 0.04 és 0.74 nN között változtak, 0.24 nN középpértékkel és 0.22 nN standard deviációval. Ez az érték mérhető a maratási gödrök alján is, tanúsítva, hogy ott a grafit rács sértetlen marad. A maratási gödrök peremén mért súrlódási erő – növekmény (figyelmen kívül hagyva a stick-slip effektus hatását) a bázissíkhhoz képest $0.07 - 0.22 \text{ nN}$ közé esett, 0.13 nN átlaggal és 0.05 nN standard deviációval. A relatív növekmények átlaga $\sim 100\% \pm 13\%$ (sd).

LFS üzemmódú mérések eredményeit mutatja a 17. ábra. A

maratási gödrök peremén az adhéziós erő $20 \pm 7\%$ -al magasabb a bázissíkon mért

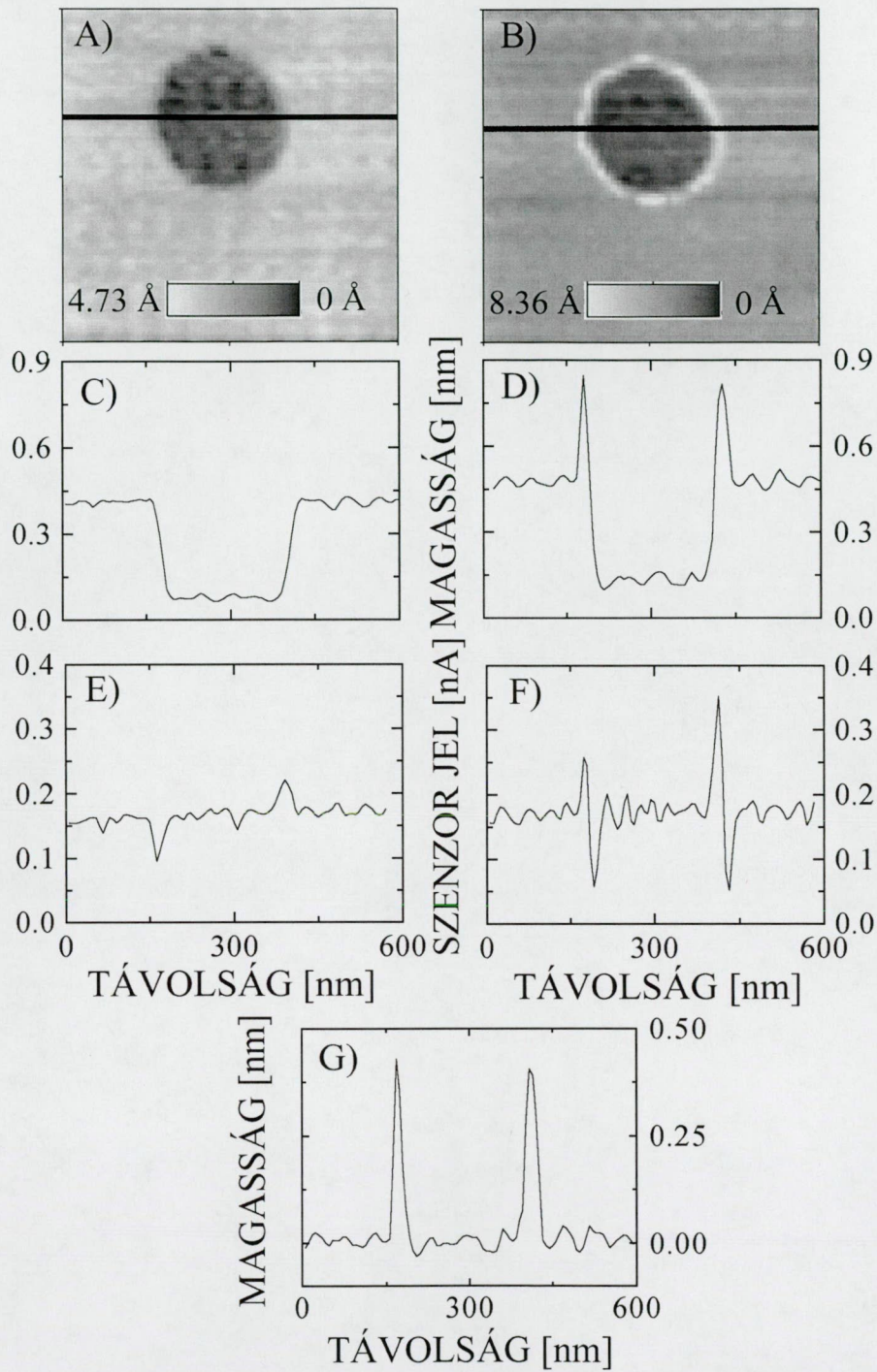


17. ábra: Lokális erő spektroszkópiai távolítási görbék, a) egy maratási gödör peremén, b) a bázissíkon mérve. A görbék alsó része a detektor érzékelési határánál ($\pm 32 \text{ nA}$) vízszintes.

értékhez viszonyítva. Figyelembe véve, hogy a tiszta súrlódási erő ugyanitt $\sim 100\%$ növekményt mutat, a dinamikus súrlódási együttható megváltozását $\sim 80\%$ -ban határoztam meg.

Tovább vizsgálva a peremek a bázissíktól különböző anyagi tulajdonságait, NCM és TM üzemmódú méréseket végeztem a maratási gödrökön. Mint azt az irodalmi áttekintésben említettem, a nem-kontakt rezgetett üzemmód a vonzó erőhatásokra érzékeny. Feltételezve, hogy a peremek nem csak megnövekedett adhéziós tulajdonságokkal rendelkeznek, de a van der Waals kölcsönhatás tekintetében is különböznek a bázissíktól, a NCM üzemmódú ábrákon e megváltozott vonzóerőnek meg kell jelennie. A 18. ábrán látható mérési eredmények igazolták ezt a feltételezést. Az a) ábrán TM üzemmódban rögzített kép látható, a c) grafikon ennek a kijelölt vonal menti metszete.

Összhangban más szerzők STM méréseivel [95], a peremeket egyszerű lépcsőknek láthatjuk. Az e) grafikon ugyanezen vonal menti szenzorjel, ami a felszín nagyjából hibamentes leképezéséről tanúskodik (a gödörbe lépéskor negatív, kilépéskor pozitív tranziens figyelhető meg). A NCM üzemmódban rögzített 18. b), d) ábrák egy, a gödör mélységével összemérhető magasságú, nem topográfia – eredetű karimát mutatnak a peremeken. E karima magassága a pásztázási paraméterektől függően $0.2 - 2$ nm tartományba esett. A 18. f) szenzor-profil szerint a peremhez közeledve először a szenzor jel növekedése figyelhető meg, ami valós vonzó erő jelenlétéről tanúskodik, ezt követi a topográfiai lépcsőhöz tartozó negatív tranziens. Kilépéskor a topográfia és a plusz erő hatása összeadódik, a tényleges topográfiai lépcsőnél magasabb „struktúrát” érzékel a szonda, ezt mutatja a nagy pozitív kitérés, amit – a plusz erő tartományát elhagyva – a bázissíkra való „visszalépés” negatív tranziense követ. A plusz vonzó erő jelenlétét tehát a szenzor jel igazolja, nem lehet szó a visszacsatolás hibás beállításáról. A NCM üzemmód sajátosságai ismeretében a vonzóerő csökkenését topográfiai mélyedésként érzékelné.



18. ábra: Egy maratási gödör TM (a) és NCM (b) AFM üzemmódokkal rögzített képe. Utóbbi esetben nem-topográfiai eredetű karimák figyelhetők meg a gödör peremén. (c, d) Topográfia az ábrákon kijelölt vonalak mentén. (e, f) Szenzor jelek a kijelölt vonalak mentén. g) A TM és NCM mérések különbsége: a tiszta nem-topográfiai eredetű jel.

A TM és NCM mérések: a (C) és (D) vonalprofilok különbsége, vagyis a tiszta nem topográfia – eredetű jel látható a 18. g) ábrán. Az előző gondolatmenet szerint e nem topográfiai – eredetű jel a peremen ébredő vonzó erőktől származik. Bemutatott eredményeim alapján a mintafelszín vonzó erők szerinti feltérképezése megvalósítható a nevezett üzemmódokban rögzített ábrák összevetésével.

A maratás során a perem szénatomjai szomszédokat veszítenek, ami kötések felszabadulásához vezet. E kötések relaxációjának módja nincs tisztázva, ám akár delokalizálódnak, akár a szomszédos atomokhoz kapcsolódnak, mindenképpen a perem szénatomjainak a bázissíkhoz képest eltérő kémiai állapotához vezetnek. A perem az eddigiek során kimutatott, a bázissíktól eltérő tulajdonságai, így a 18. g. ábrán látható vonzó erők forrása tehát a perem eltérő kémiai állapota. Ezért – összhangban a 4. egyenlettel – a VdW vonzó erők különbségeinek nm-es tartományban való feltérképezése kémiaileg érzékeny módszert jelent. Méréseim alapján a vonzó erők vizsgálatára alkalmas NCM üzemmód tehát a kémiaileg érzékeny üzemmódok közé sorolható.

Összegezve: laterális erő, TM és NCM üzemmódú vizsgálatokat végeztem HOPG felszínen létrehozott egy atomi réteg mély maratási gödrökön. Kimutattam, hogy a topográfia – indukált laterális erő jel modellezhető egy, a topográfiai struktúrára merőleges kényszererővel. Szétválasztottam a súrlódási együttható (80 %) és az adhéziós erő (20 %) megváltozásának hatását a grafit felszín atomos lépcsőin megfigyelhető súrlódási erő növekményre (100%). Nem topográfiai eredetű struktúrát észleltem NCM üzemmódban a maratási gödrök peremén. E karimák megjelenését a peremen ébredő megnövekedett vonzóerővel magyarázom. Eredményeim felhívják a figyelmet az egymást fedő jelenségek szétválasztásának fontosságára, egyben felvetik van der Waals vonzó erő meghatározására alapozott, kémiaileg érzékeny leképezési módszer kidolgozásának lehetőségét. Utóbbi eredmény az atomi erő mikroszkópia kémiai/biokémiai felhasználása szempontjából lehet különösen hasznos információ.

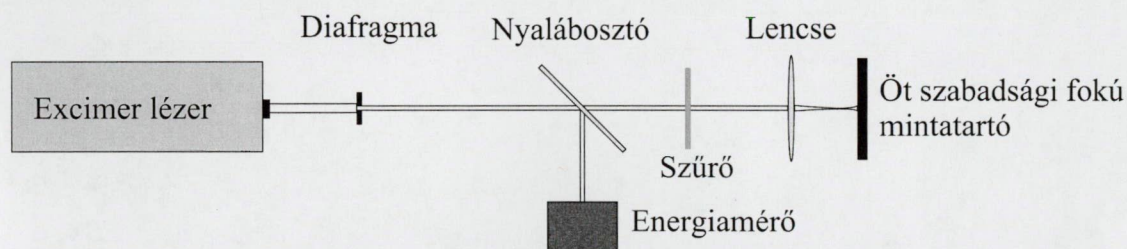
3.2 LÉZERREL BESUGÁRZOTT HOPG FELSZÍN VIZSGÁLATA

Az irodalmi áttekintésben leírt, HOPG lézeres kezelésére irányuló intenzív kutatás ellenére eddig nem fordult jelentős figyelem az ultraibolya

hullámhossztartományban működő impulzulézerek felé. Továbbá, habár lézerrel kezelt HOPG felszín post mortem vizsgálatáról számos eredmény született, a létrejött struktúrák morfológiai jellemzőit, melyek többek között az ablációs görbe pontos meghatározását tennék lehetővé, pontos, háromdimenziós topográfiát leképező módszerekkel, mint az AFM, ezidáig nem tanulmányozták. További munkámban UV impulzulézerrel kezelt HOPG felszín morfológiai és szerkezeti tulajdonságainak atomi erő mikroszkópia és Raman spektroszkópia alkalmazásával végzett vizsgálatáról számolok be.

3.2.1. Kísérleti elrendezés

Kísérleteim során ZYB és ZYH minőségű HOPG mintákat sugároztam be ArF (193 nm hullámhossz, ~15 ns impulzushossz) és KrF (248 nm hullámhossz, ~15 ns impulzushossz) excimer lézerek (Lambda Physik gyártmány) 1 – 50 lövéses impulzussorozataival. Az alkalmazott lézer energiasűrűség értékek $0.2 - 15 \text{ J/cm}^2$ tartományba estek. A kísérleti elrendezés a 19. ábrán látható.



19. ábra: A grafit felszín lézeres besugárzására alkalmazott kísérleti elrendezés.

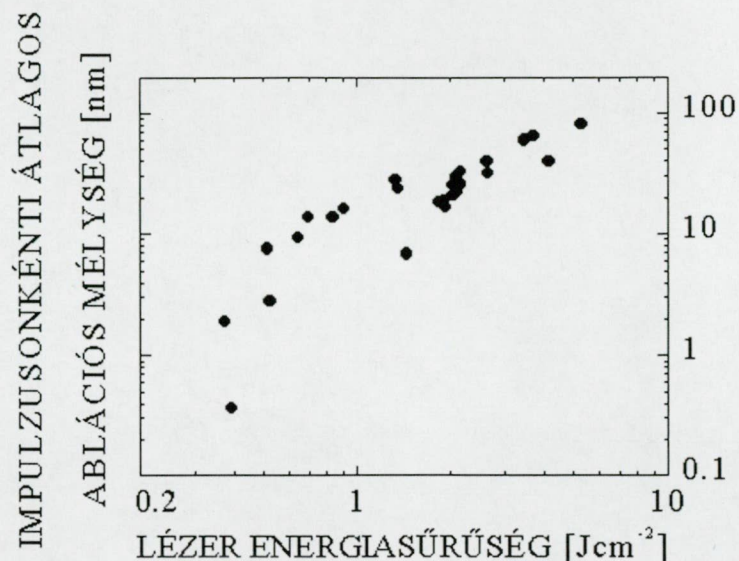
A lézer fényéből egy diafragmával vágtam ki egy homogén energiaeloszlású nyalábot (intenzitás inhomogenitás $\leq 20 \%$, kamerás nyalábprofil mérések alapján), aminek egy részét nyalábosztó segítségével kicsatoltam az in-situ impulzusonkénti energiaméréshez, ahol LaserProbe Rm-3700 energiamérőt alkalmaztam RjP-637 mérőfejjel. A megmaradó részt kalibrált szűrőkön keresztül egy kvarclencse segítségével a besugárzandó céltárgyra képeztem le. Az energiamérés kalibrálását minden esetben 100 lövés átlagolásával végeztem el. Az energiát a lézerfejre kapcsolt nagyfeszültség szabályozásával hangoltam, a szűrőkkel a kívánt tartományt

választottam ki. A céltárgy homogén megvilágítása érdekében az optimális lencse-minta távolságot minden esetben kísérletileg állítottam be, megkeresve a céltárgy felszínén a diafragma éles képét. A besugárzás hatására keletkező struktúrák morfológiai vizsgálatára atomi erő mikroszkópot alkalmaztam, főként NCM és TM üzemmódokban. A képek kiértékeléséhez a TopoSPM 3.06.06 programot használtam fel. Tájékozódó mérésekhez, beállításokhoz reflexiós optikai mikroszkópot használtam. A besugárzás hatására létrejövő struktúrák szerkezeti vizsgálatára mikro – Raman spektroszkópiai méréseket (Jobin Yvon T 64000, ill. Reinshaw Raman Imaging Microscope Wire™ V1.2, 514 nm Ar⁺ lézer és 780 nm diódalézer gerjesztő nyalábbal) használtam fel.

A felszínen visszamaradt ablációs törmelék eltávolítására 650° C hőmérsékleten 30 perc időtartamú kifűtést alkalmaztam atmoszferikus körülmények között. A minták jellemzését kifűtés előtt és után is elvégeztem.

3.2.2 Soklövéses vizsgálatok 193 nm hullámhosszon

ArF lézerrel, ZYB minőségű HOPG-n, energiasűrűség – tartománytól függő különböző lövésszámú sorozatokkal készített, az egy lövésre eltávolított rétegvastagságra korrigált ablációs görbe látható a 20. ábrán. Alacsonyabb lézer – energiasűrűségek esetén nagyobb lövésszámot alkalmaztam a statisztikai pontosság miatt. A pontos lézer energiasűrűség – értékeket a nyaláb lövésenkénti energiatartalmának ismeretében, a létrehozott struktúra területének AFM topográfiai mérésekből való meghatározásával számítottam ki. A struktúrák mélységét szintén AFM mérésekből határoztam meg. Az anyageltávolítási küszöböt 0.36 J/cm² értéknél állapítottam meg. Figyelemre méltó, hogy a görbe jól látható törést szenved ~0.6 J/cm² energiasűrűségnél; optikai mikroszkópos megfigyelések e határ felett egy gyűrűszerű struktúrát mutatnak, mely a gödör körül egy jól kivehető keskeny sávban figyelhető meg, együtt egy homogén eloszlású, a gödör peremétől távolodva csökkenő sűrűségű törmelékmezővel.



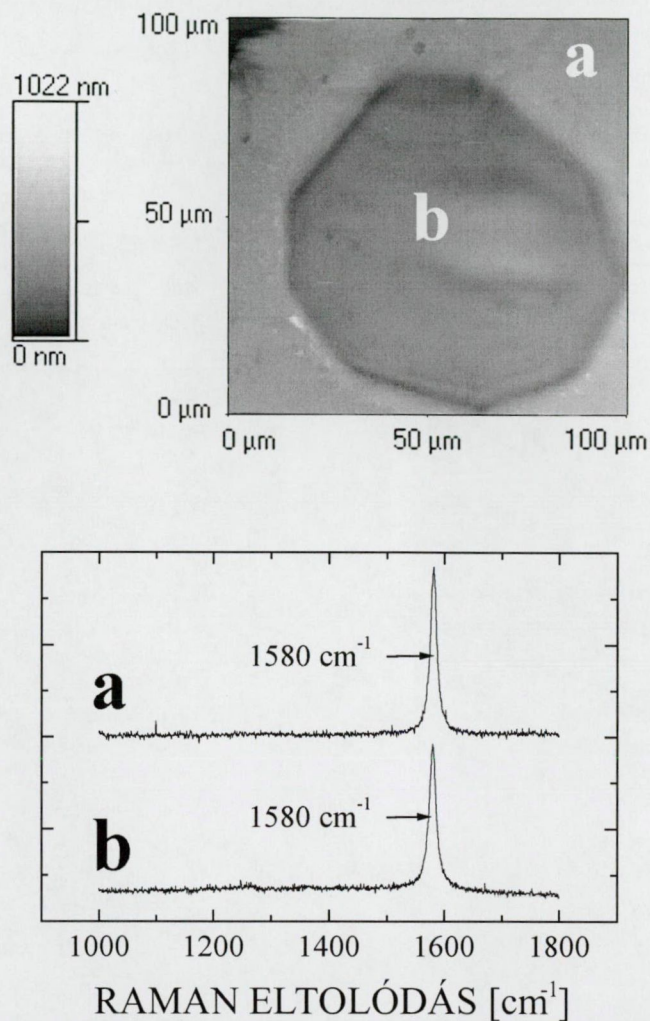
20. ábra: ArF excimer lézer (193 nm hullámhossz) impulzussorozataival besugárzott HOPG ablációs görbéje. 0.6 J/cm² energiasűrűség értéknél törés figyelhető meg.

Kontakt AFM mérések tanúsága szerint mind a gyűrű, mind a törmelék a felszínhez igen rosszul kötődő, könnyen elmozdítható anyagból állnak: a szemcséket a tű görgeti maga előtt, lehetetlenné téve a domborzat pontos leképezését. NCM üzemmódban a gyűrű leképezése lehetséges, ám a rosszul kötött szemcsék megjelenítésére optimalizált pásztázási paraméterek mellett a felszín finomstruktúrája veszik el.

A – Rutherford visszaszórási spektroszkópiával – kimutatható mélységű felületmódosulás küszöbét irodalmi források – magasabb hullámhosszakra – szintén ~0.6 J/cm² energiasűrűség értéknél határozták meg (az ablált struktúra topográfiai mélységét nem vizsgálták) [54, 56]. Szem előtt tartva, hogy különböző hullámhosszokon működő, különböző impulzushosszakat előállító lézerek esetén az ablációs folyamat mechanizmusa is lényegesen különböző lehet, munkahipotézisként feltételeztem, hogy a többlövéses ablációs görbe két tartományán különböző mechanizmussal következik be az abláció, amit okozhat a grafit felszín tulajdonságainak az első lézerimpulzusok hatására bekövetkező megváltozása. Ez alapján két mintát kiválasztva, 0.45 J/cm² és 2 J/cm² lézer energiasűrűségeknél végeztem részletes vizsgálatokat.

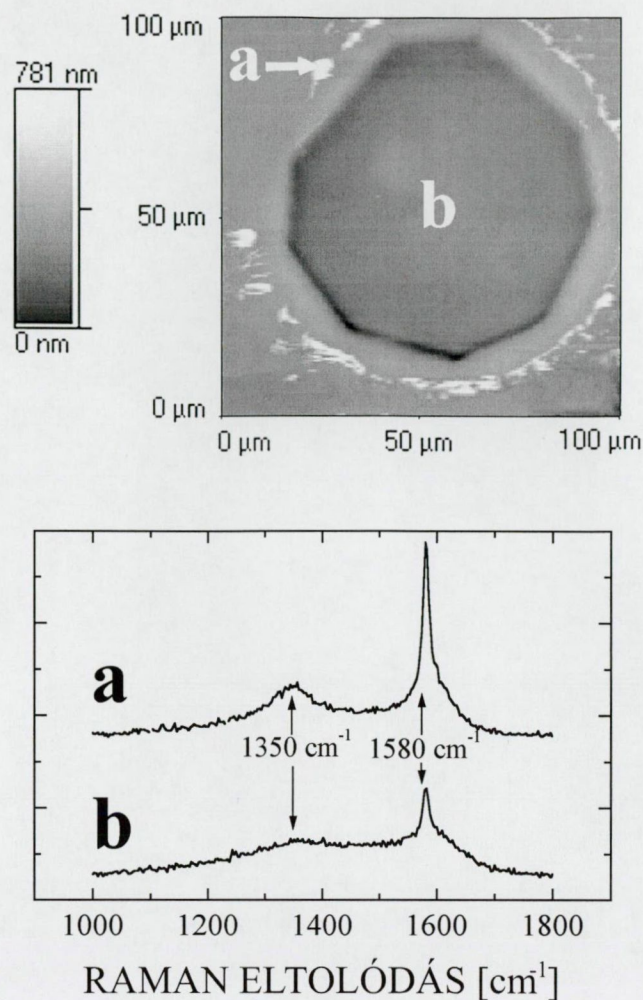
A 21. ábrán látható egy 0.45 J/cm² energiasűrűséggel, 20 impulzussal készült gödör NCM módban rögzített AFM topográfiai képe. A struktúra alja sík, körülötte

gyűrű nem látható. Az ábrán jelölt pontokban, vagyis a kezeletlen bázissíkon és a gödör alján készült Raman spektrum (21. ábra, lenn) megegyezik, ami arra utal, hogy a vizsgált tartományban a lézeres besugárzás nem eredményez szerkezeti módosulást.



21. ábra: ArF lézer 20 impulzusával, 0.45 J/cm² energiasűrűséggel besugárzott HOPG felszín atomi erő mikroszkópos képe (fenn) illetve az ábrán kijelölt pontokon rögzített Raman spektruma (lenn). A bázissík és a lézerral kezelt terület között nincs szerkezeti különbség.

A spektrumokon csak a grafit 1580 cm⁻¹ -nél megjelenő karakterisztikus Raman eltolódása látható, igazolva, hogy a HOPG ~5 μm laterális átmárőű krisztallitjait a mintavételező 1 μm² keresztmetszetű nyaláb egykristálynak látja, a krisztallitok határain megjelenő rendezetlenségi módus nélkül.



22. ábra: ArF lézer 5 impulzusával, 2 J/cm^2 energiasűrűséggel besugárzott HOPG felszín atomi erő mikroszkópos képe (fenn) illetve az ábrán kijelölt pontokon rögzített Raman spektruma (lenn). A gyűrűszerű struktúra anyaga turbostratikus szén. A lézerrel kezelt terület Raman spektruma amorf szén jelenlétét mutatja. Az 1580 cm^{-1} Raman eltolódásnál megfigyelhető csúcs az amorf réteg alatti módosulatlan grafittól származik.

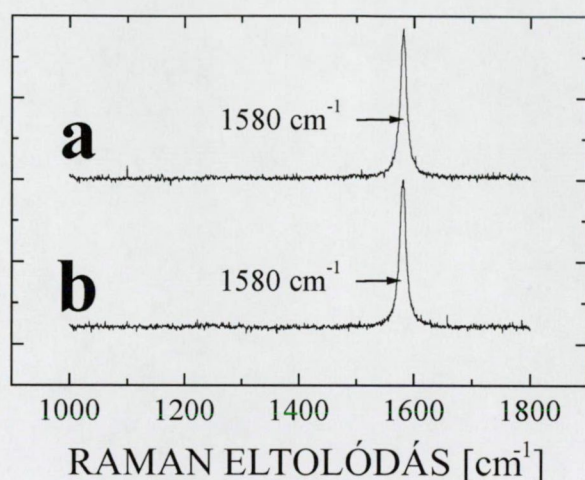
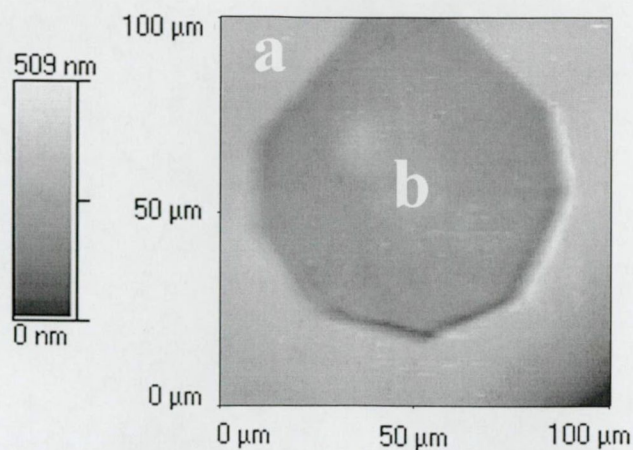
A 22. ábra 2 J/cm^2 energiasűrűségnél öt lövéssel besugárzott minta NCM üzemmódú képe. A gödör alján – más szerzők által is, optikai és elektronmikroszkópiával megfigyelt – repedések mutatkoznak, valószínűleg a felmelegített anyag visszahúlésekor keletkező feszültségek miatt [40]. Jól látható az optikai mikroszkóppal is megfigyelt gyűrű (az NCM mód nem a gyűrű leképezésére volt optimalizálva). A 22. ábrán jelölt pontokon: a struktúra alján és a gyűrű anyagán végzett Raman spektroszkópiai mérések szerint (22. ábra, lenn) a lézerrel kezelt területen egy amorf réteg alakul ki, míg a gyűrű turbostratikus szénből áll. A gödör

alján rögzített spektrum 1580 cm^{-1} Raman eltolódásnál látható csúcsa az amorf réteg alatti módosulatlan HOPG-től származtatható.

A 0.45 és 2 J/cm^2 lézer energiasűrűséggel besugárzott minták vizsgálata alapján az abláció mechanizmusa tehát különböző a $\sim 0.6\text{ J/cm}^2$ -nél látható töréspont két oldalán. A különbség az amorf réteg kialakulása magasabb energiasűrűségek esetén.

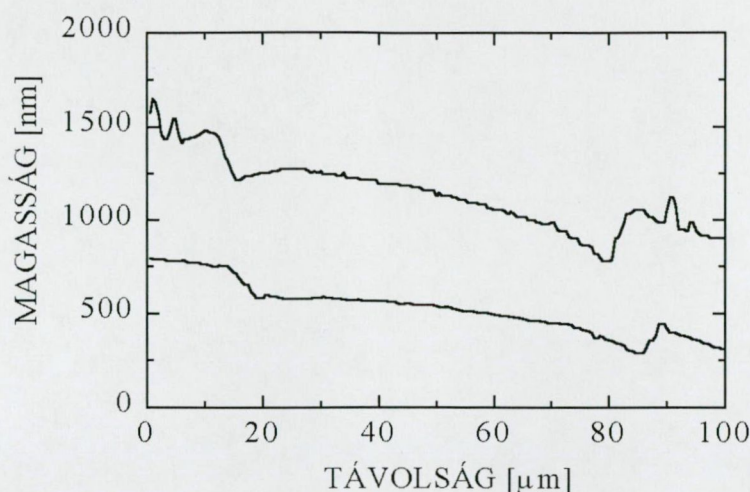
Ismerve az ArF excimer lézeres PLD-vel HOPG-ből előállított amorf szén rétegek abszorpciós együtthatóját a gerjesztő lézer hullámhosszán ($k \approx 0.1$ [35, 111, 112]), valamint a Raman szóródást szenvedett komponens hullámhosszát az abszorpció szempontjából a gerjesztő hullámhosszal megegyezőnek tekintve, a módosított réteg vastagságára becslés adható. A kezeletlen területen minden paraméterében megegyező mintavételezéssel rögzített spektrumon és a módosított réteg spektrumán mért HOPG Raman csúcsok intenzitásaránya alapján, figyelembe véve, hogy utóbbi esetben a fény kétszer halad keresztül a módosított rétegen, annak transzmittanciája $\sim 48\%$ -nak adódik. A módosult réteget optikai szempontból homogénnek tekintve a fenti abszorpciós együttható felhasználásával a rétegvastagságot hozzávetőleg 300 nm értéknek becsültem.

Az ablációs görbe pontosabb felvétele céljából a törmelék és a gyűrű eltávolítására az ötlövéses sorozat mintáit 650°C hőmérsékleten, atmoszférikus körülmények között 30 perces kifűtésnek vetettem alá. A maratási gödrök vizsgálata során megállapítást nyert [4], hogy ilyen kondíciók mellett a légköri oxigén az ép grafit rácst nem támadja, így várható volt a törmelék eltűnése a gödör – struktúra minimális torzulása mellett. A felszín megtisztítása lehetőséget ad az AFM vizsgálatok során a struktúra pontosabb leképezésére. A kifűtött mintán az ablált gödör NCM AFM képe a 23. ábrán látható; a gyűrű a várákozásnak megfelelően hiányzik a képről. A gödör alján rögzített Raman spektrum (23. ábra, lenn) tanúsága szerint az amorf réteg is eltűnt. A 24. ábra azonban a mélység *csökkenését* (2 J/cm^2 -nél $\sim 115\text{ nm}$ -ről 40 nm -re) mutatja a vizsgált energiasűrűség tartományban. A megfigyelt jelenség magyarázatát a grafitnak az irodalomban leírt [68], kifűtés hatására bekövetkező epitaxiális visszaépülésével magyarázom. A gödörmélység csökkenése ezek szerint egy nagyobb sűrűségű, amorf fázisból helyreálló grafit rácsszerkezet kiépülése miatt következik be.



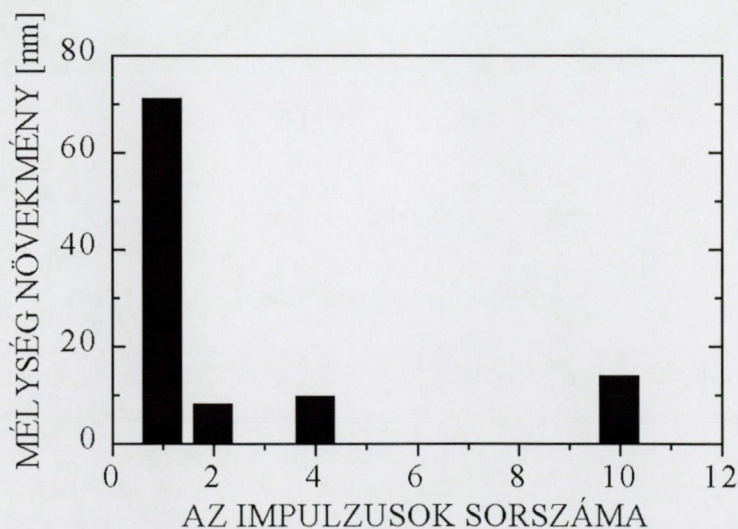
23. ábra: ArF lézer 5 impulzusával, 2 J/cm^2 energiasűrűséggel besugárzott majd 650° C hőmérsékleten, levegőben fél órás kifűtésnek alávetett HOPG felszín atomi erő mikroszkópos képe (fenn) illetve az ábrán kijelölt pontokon rögzített Raman spektruma (lenn). Mind a gyűrűszerű struktúra, mind az amorf réteg eltűnt, a spektrumokon az 1580 cm^{-1} eltolódásnál található grafit csúcs látható.

Mivel az amorf réteg vastagsága ismert (300 nm), a visszaépülés során bekövetkező térfogatváltozás a mélységcsökkenés alapján számítható (ahol nem zárható ki az oxidatív marás miatti bizonyos fokú anyagveszteség), a végállapot grafit egykristállyal megegyező sűrűségét feltételezve az amorf réteg sűrűségére a 2.8 g/cm^3 becslést lehet adni, ami 24% –al nagyobb a grafitnál.



24. ábra: Egy gödör egy tipikus vonalmenti mélységi profilja kifűtés előtt (fenn) és kifűtés után (lenn). A mélység csökken a kifűtés hatására.

Ezt összevetve az irodalomban amorf szén rétegekre mért sp^3 hibridállapot – koncentráció és a sűrűség közötti relációról szóló adatokkal [26], kijelenthető, hogy a módosított rétegben az sp^3 hibridizált szénatomok koncentrációja hozzávetőlegesen 50%, tehát a réteg gyémántszerű szénből áll.



25. ábra: Egy impulzussorozat során az egyes impulzusok által létrehozott gödörmélység – növekmény az impulzus sorszáma függvényében. Az ábráról látszik, hogy a második impulzustól a lézervény már megváltozott tulajdonságú anyaggal lép kölcsönhatásba.

A gödörmélység adatok nagy szórására és az eddig részletezett effektusra való tekintettel elvégeztem $\sim 2 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség értéknél a lövésszám és az abláció mélység közötti összefüggés vizsgálatát. A 25. ábra tanúsága szerint az első lövés

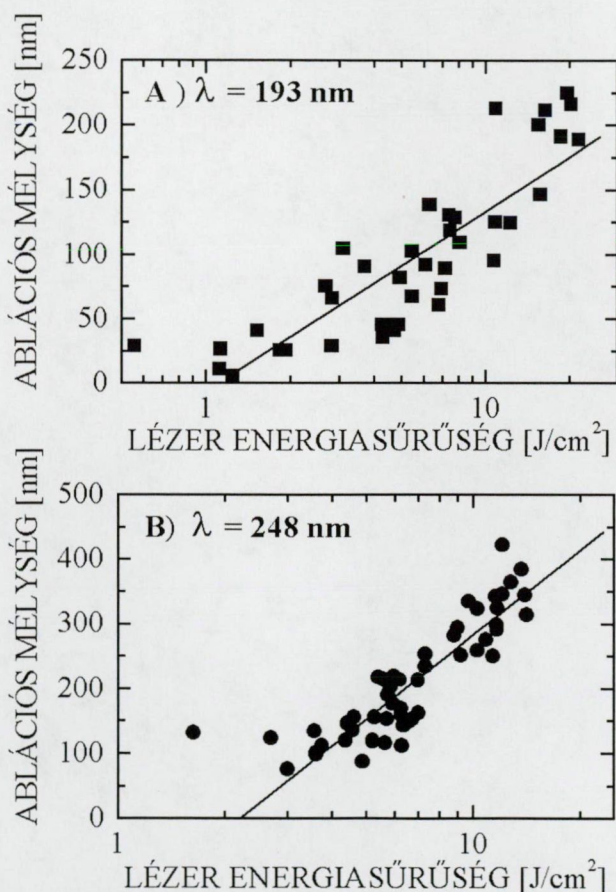
sokkal nagyobb gödörmélységet hoz létre, mint az utána következők, tehát a lézernyaláb a második lövéstől kezdve egy megváltozott tulajdonságú anyaggal hat kölcsön. Tehát az amorf réteg már az első lövés során kialakul.

Összegezve: ArF lézer impulzussorozataival széles energiasűrűség tartományban besugárzott HOPG felszín vizsgálatát végeztem el atomi erő mikroszkópiával és Raman spektroszkópiával. Kimértem a soklövéses ablációs görbét, és meghatároztam az ablációs küszöböt (0.36 J/cm^2). Kimutattam, hogy a görbén $\sim 0.6 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűségnél látható törést egy amorf/gyémántszerű szén réteg a HOPG felszínén való kialakulása okozza. Bebizonyítottam, hogy ez a réteg a felszínt érő első impulzus hatására kialakul.

3.2.3 Egylövéses vizsgálatok 193 és 248 nm hullámhosszakon

Az előző fejezetben tárgyaltak alapján célszerűnek látszott az ablációs vizsgálatokat egyes impulzusokra is elvégezni. Az amorf réteg kialakulásának mechanizmusa, energiasűrűség-függésének feltárása céljából a vizsgálatokat tágabb energiasűrűség-tartományban végeztem el. Annak eldöntésére, hogy az effektus mutat-e hullámhossz-függést, 248 nm hullámhosszúságú KrF excimer lézerrel besugárzott mintákat is vizsgáltam.

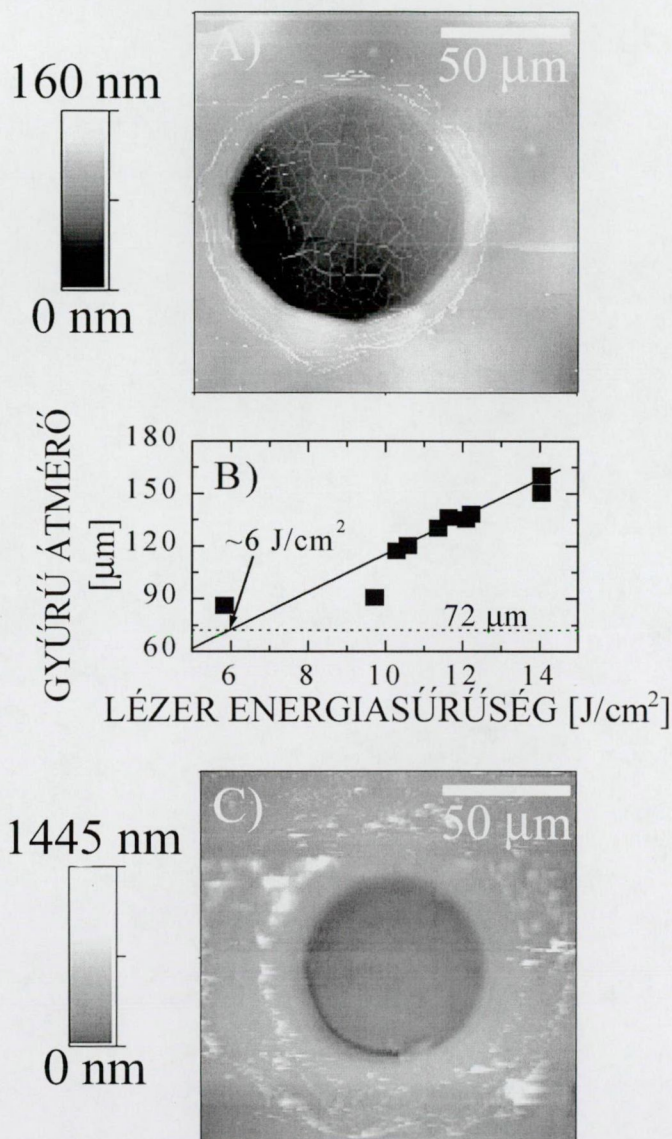
Kollégáim által elvégzett mérések [116, 118] alapján felrajzolt ablációs görbék láthatók a 26. ábrán. A Srinivasan ablációs



26. ábra: Grafit ablációs görbe (A) 193 nm ArF excimer lézer (B) 248 nm KrF excimer lézer egyes impulzusaival kimérve.

képletével [49] meghatározott egylövéses ablációs küszöb – szemben az általam kimért soklövéses küszöbkel (0.36 J/cm^2) – 193 nm besugárzás esetén 1.12 J/cm^2 -nek adódik. Ezt a soklövéses esetben fellépő inkubációval magyarázom. A 248 nm -es ablációs küszöb ehhez képest tovább tolódott, 2.23 J/cm^2 értéket határoztak meg.

E lövéssorozatokon végzett AFM és Raman spektroszkópiás méréseim eredményeit ismertetem a következőkben.

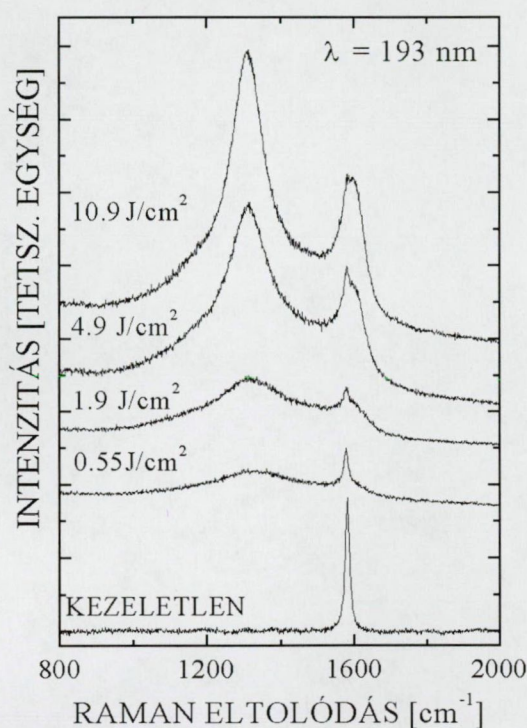


27. ábra: A) 193 nm ArF excimer lézerrel besugárzott grafit felszín AFM képe (energiasűrűség: 5.5 J/cm^2); B) 248 nm KrF excimer lézerrel létrehozott ablációs gödör körül látható gyűrű átmérőjének függése a besugárzó lézer energiasűrűségétől; C) 248 nm KrF excimer lézer 14 J/cm^2 energiasűrűségű impulzusával létrehozott gödör körül megfigyelhető kettős gyűrű AFM képe.

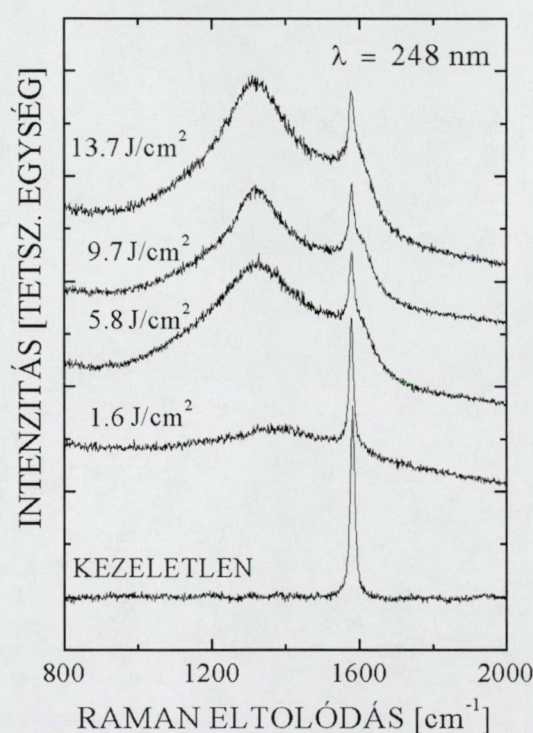
A mintákon az NCM üzemmód paramétereit először a gödör morfológiájának pontos leképezésére optimalizáltam, ami a többlövéses esetben is megfigyelt

struktúrát mutatta, azaz egyenletes mélységű, repedezett finomstruktúrájú gödört a besugárzott területen, valamint gyűrű és törmelék jelenlétét a gödör körül. Egy jellemző topográfia a 27. a. ábrán látható. A KrF excimer lézerrel kezelt minták esetén az optimalizálást a gyűrűre is elvégeztem. A mérések tanúsága szerint a gyűrűk átmérője függ a besugárzó lézer energiasűrűségétől. A 27. b. ábra a mért átmérőket ábrázolja az energiasűrűség függvényében. Az egyes mérési pontok jó közelítéssel egy egyenesre illeszkednek; ezen egyenes az ablációs gödrök átmérőjének megfelelő 72 μm értéket kb. 6 J/cm^2 energiasűrűségnél veszi fel.

Ez tehát a gyűrű megjelenésének küszöbértéke. Külön figyelmet érdemel, hogy 14 J/cm^2 lézer energiasűrűségű besugárzás kettős gyűrűt hoz létre (27. c. ábra).



28. ábra: 193 nm ArF lézerrel kezelt HOPG felszín Raman spektrumának függése a besugárzó energiasűrűségtől. A Raman spektrumok felvételénél alkalmazott gerjesztő lézer hullámhossza 780 nm.



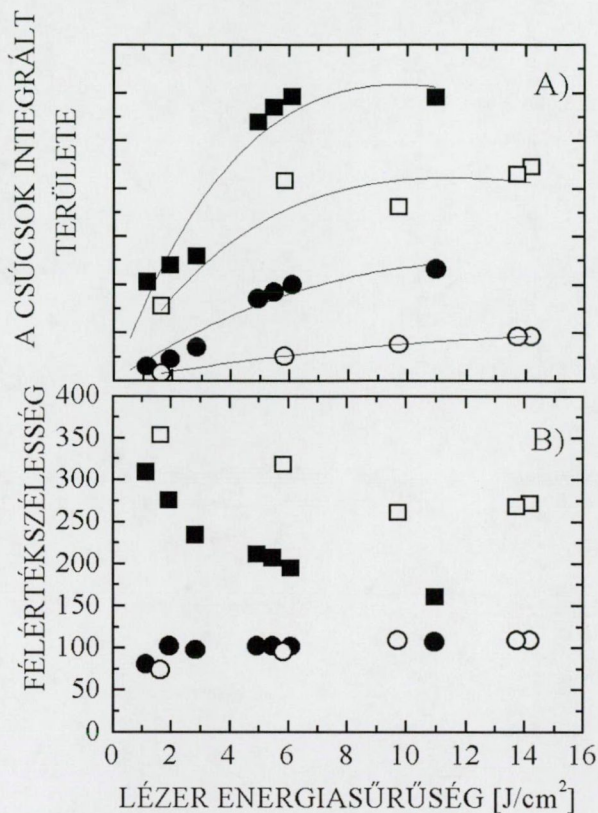
29. ábra: 248 nm KrF lézerrel kezelt HOPG felszín Raman spektrumának függése a besugárzó energiasűrűségtől. A Raman spektrumok felvételénél alkalmazott gerjesztő lézer hullámhossza 780 nm.

A kétféle lézer – hullámhossz alkalmazásával készített minták részletes Raman spektroszkópiás vizsgálatából kiragadott néhány, a gödör alján készült spektrum látható a 28. és a 29. ábrán. Habár a besugárzó energiasűrűség függvényében

jelentkező tendenciák szemmel láthatóak, a spektrumokat részletesebb analízisnek vettem alá. Ennek során a csúcsok integrált területét és félértékszélességét határoztam meg Gauss-görbék illesztésével, majd az egyes csúcsok intenzitásának ismeretében a grafitikus krisztallitméretre utaló I_D/I_G arányt (lásd 2.3.2 fejezet).

A gerjesztő lézer hullámhosszára (780 nm) vonatkoztatott optikai sűrűséget a módosított réteg alatti érintetlen anyagtól származó 1580 cm^{-1} HOPG Raman eltolódási csúcs intenzitáscsökkenéséből számítottam ki. Eredményeim a 30. és 31. ábrán láthatók.

A Raman spektrumokban jelentkező tendenciák mindkét vizsgált besugárzó hullámhossz esetén megegyeznek. Mind a D, mind a G csúcsok területe (30. a. ábra) növekszik a lézer energiasűrűség növelésével, miközben előbbiek félértékszélessége (30. b. ábra) csökken, utóbbiaké enyhén



30. ábra: A Raman spektrumok analízisének eredményei; tele szimbólumok 193 nm, üres szimbólumok 248 nm hullámhosszú lézeres kezelés esetén. A) a D (négyzet) és G (kör) Raman-csúcsok integrált területe; B) a D (négyzet) és G (kör) Raman-csúcsok félértékszélessége a besugárzó lézer

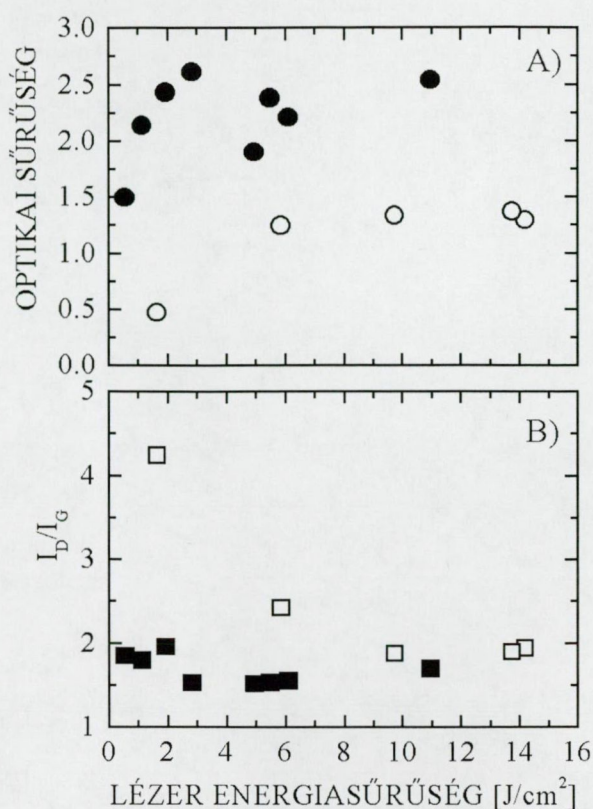
növekszik. A változás mértéke azonban jelentős törést szenved kb. $6\text{--}7\text{ J/cm}^2$ értéknél. E felett a spektrumok jellemzői telítődést mutatnak. Az effektus még erősebben jelentkezik az optikai sűrűségben (31. a. ábra), és látható az I_D/I_G arányban (31. b. ábra) is. Figyelemre méltó, hogy az ablációs görbéken (26. ábra) nem látszik törés.

A spektrumok alakja szemmel láthatóan függ a besugárzó hullámhossztól. A csúcsok integrált területe sokkal nagyobb 193 nm esetben, a csúcsok jobban elkülönülnek, a D csúcs félértékszélessége pedig kisebb, mint a 248 nm hullámhosszal besugárzott mintáknál, ami kevésbé amorf, inkább nanokristályos/turbostratikus jellegre utal. A G csúcsok félértékszélessége mindkét

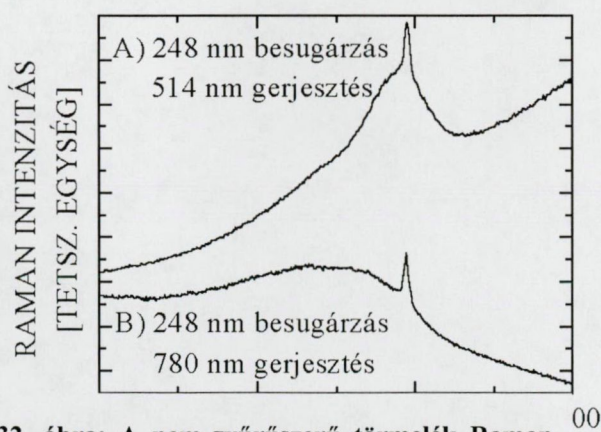
esetben hasonló értékeket vesz fel. Az optikai sűrűség nagyobb a 193 nm hullámhosszal kezelt mintákon. Az I_D/I_G arány – különösen alacsony ($< 6 \text{ J/cm}^2$) energiasűrűség tartományban – nagyobb a 248 nm esetben, ami a módosított rétegek kisebb grafitikus krisztallitméretéről, vagyis amorfhoz közelítő jellegről tanúskodik.

Az egyenletes eloszlású – nem gyűrűszerű – törmelék spektruma (32. ábra) erősen amorf karaktert mutat. Az 514 nm Raman gerjesztő hullámhosszal mért spektrumon (32. ábra, a. spektrum) megfigyelhető emelkedő, magas háttér az irodalom alapján fotolumineszcenciával magyarázom, ami az anyag hibahelyeitől származik [77], annak törmelék-jellegét támasztva alá. Ezzel szemben a gyűrű spektruma turbostratikus, a gödrök alján mérthez igen hasonló szerkezetet mutat.

Ez utóbbi alapján azt a következtetést vontam le, hogy a törmelékkel ellentétben, mely bizonyítottan a plazmafelhőből származik [53], a gyűrű (27. c. ábra) megjelenésének más a magyarázata.

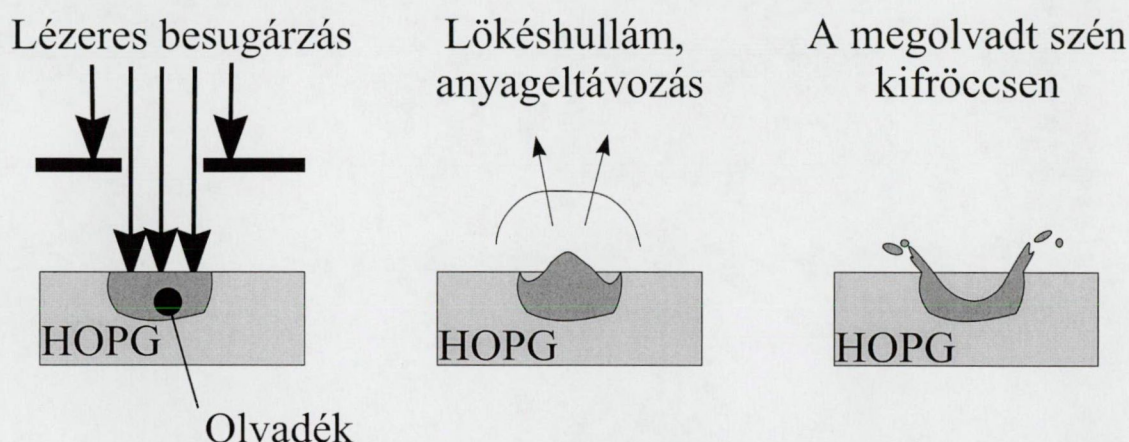


31. ábra: A Raman spektrumok analízisének eredményei; tele szimbólumok 193 nm, üres szimbólumok 248 nm hullámhosszú lézeres kezelés esetén. A) A gerjesztő lézer (780 nm) hullámhosszára vonatkozó optikai sűrűség; B) a D és G Raman-csúcsok intenzitásaránya (I_D/I_G) a besugárzó lézer energiasűrűség függvényében.



32. ábra: A nem-gyűrűszerű törmelék Raman spektruma a 248 nm hullámhosszú lézerral kezelt mintán (A) 514 nm és (B) 780 nm gerjesztő lézer hullámhosszal mérve.

Összegezve a megfigyelt jelenségeket: i) a Raman spektrumok tulajdonságainak telítődését $\sim 6\text{--}7\text{ J/cm}^2$ lézer energiasűrűségénél, ii) a gyűrű megjelenésének $\sim 6\text{ J/cm}^2$ -nél talált küszöb energiasűrűség értékét, iii) a gyűrű anyagának a gödör alján létrejött módosított réteggel hasonló Raman spektrumát, iv) az egyenletes eloszlású törmelék és a gyűrű Raman spektrumának különböző voltát, a gyűrű keletkezésére egy hipotézist állítottam fel (33. ábra). E szerint a HOPG megolvad a besugárzás hatására, az olvadék-tó felszínén egy hullám alakul ki, majd $\sim 6\text{ J/cm}^2$ -nél e hullám eléri a tó peremét és kifröccsen. Érdekes rámutatni, hogy 6 J/cm^2 nem a megolvadás küszöb energiasűrűsége. Ez az a pont, ahol az olvadék-tó már elég mély, és a keletkező hullám energiája elég nagy ahhoz hogy megfigyelhető mennyiségű anyag fröccsenhessen ki.



33. ábra: A gyűrű kialakulásának hipotetikus mechanizmusa: a lézeres besugárzás megolvasztja a HOPG-t, az olvadéktó felszínén egy hullám alakul ki, majd e hullám eléri a tó szélét és kifröccsen.

Fontosnak tartom megjegyezni, hogy 193 nm hullámhosszúságú lézer ismételt impulzusaival besugárzott felszínen ennél alacsonyabb energiasűrűségeknél is megfigyelhető gyűrű kialakulása (22. ábra). Ezt a kisebb hullámhossz által képviselt nagyobb fotonenergia miatti fotokémiai kötés-hasítással valamint az ismételt impulzusok hatására átalakuló anyag (lásd 3.2.2 fejezet) eltérő abszorpciós tulajdonságaival magyarázom.

650°C -on, 30 perces időtartammal, atmoszférikus körülmények között elvégzett kifűtés hatására mind a gyűrű, mind a gödrök alján megfigyelt módosított

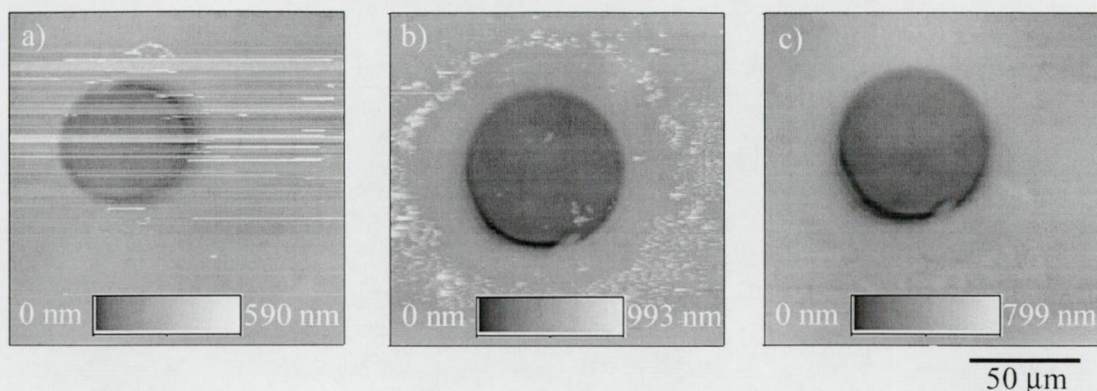
réteg eltűnt, előbbi nagy valószínűség szerint oxidatív marás, míg utóbbi epitaxiális visszaépülés következtében. Habár mind irodalmi források, mind a mélységcsökkenést kimutató mérési eredményeim a visszaépülés mellett szólnak, egy kontroll mérést végeztem az oxidatív marás szerepének tisztázására. Ennek során a lézerrel besugárzott mintákat Ar atmoszférában, 343 sccm gázáram mellett, 650° C hőmérsékleten, 0.5 bar nyomáson 30 perces kifűtésnek vetettem alá. A Raman spektroszkópiás mérések tanúsága szerint a módosított réteg ekkor is eltűnt. Ez utóbbi eredmény megerősíti, hogy a kifűtés hatására epitaxiális visszaépülés következik be.

Összegezve: ArF és KrF lézerek egyes impulzusaival kezelt HOPG felszín összehasonlító vizsgálatát végeztem el. Atomi erő mikroszkópiás mérésekkel KrF lézeres besugárzás esetén kimutattam egy gyűrűszerű struktúra kialakulását $\sim 6 \text{ J/cm}^2$ küszöb energiasűrűség felett az ablációs gödör körül. A gyűrű átmérője lineárisan függ a besugárzó energiasűrűségtől. Elvégeztem a lézeres kezelés hatására létrejövő turbostratikus szén rétegek Raman spektrumainak analízisét. A KrF lézerrel létrehozott réteg krisztallit bázissík korrelációhossza kisebb, különösen alacsony energiasűrűségek esetén. A Raman spektrumok analíziséből származtatható tulajdonságok telítődést mutatnak $\sim 6 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség felett. A gyűrű spektruma szerint az a struktúra alján megfigyelt módosított réteg anyagához hasonlít, míg az egyenletes eloszlással visszahulló törmelék amorf szén. Hipotézist állítottam fel a struktúra kialakulásának magyarázatára, mely szerint az a megolvadt szén kifröccsenéséből jön létre.

3.2.4 A felszínhez gyengén kötött, porszerű anyag láthatósága atomi erő mikroszkópiával

A gyűrű láthatósága, mint azt az előzőekben említettem, erősen függ az alkalmazott AFM üzemmódtól illetve annak beállításától. CM üzemmódban a gyűrű – és maga a gödör struktúra – nem vizsgálható. Oka, hogy a felszínhez gyengén kötött, könnyen elmozdítható szemcséket a tű maga előtt görgeti, lehetetlenné téve a domborzat valóságghű leképezését (34. a. ábra). Nagyobb rugóállandójú szondát és rezgetett üzemmódokat alkalmazva mind a gyűrű, mind a gödör láthatóvá tehető; ennek egyidejű megvalósítása azonban számos problémát vet fel. A 34. b. ábrán egy

248 nm hullámhosszú lézerfényvel besugárzott HOPG felszín távoli NCM üzemmódú, a gyűrű leképezésére optimalizált képe látható, mellette (34. c. ábra) ugyanannak a struktúrának TM üzemmódú megjelenítése. Utóbbi ábrán a gyűrű nem látható; a mérés során a mikroszkópba épített kamera segítségével látható volt, amint a szonda a gyűrű anyagát a vizsgált terület két szélére „söpörte”.

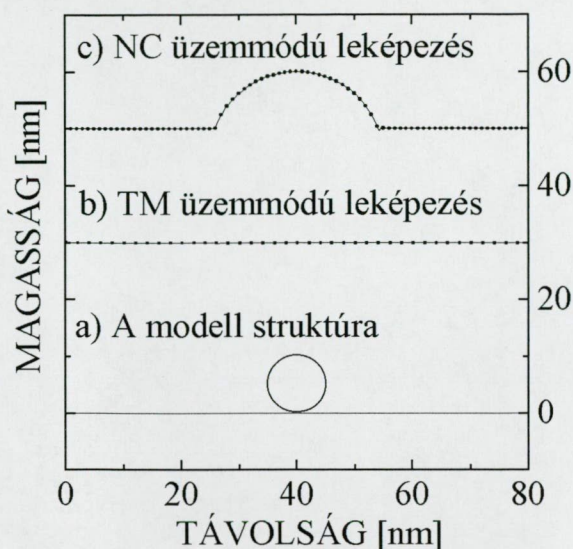


34. ábra: HOPG felszín 248 nm hullámhosszú lézeres besugárzásával létrehozott gyengén kötött, porszerű anyag (a gyűrű ill. a törmelék) vizsgálata (a) kontakt állandó erő, (b) NCM és (c) kopogtató (TM) AFM üzemmódokkal.

A 34. ábrán megfigyelhető különbség a különböző üzemmódokban rögzített ábrák között magyarázható az üzemmódok leképezési tulajdonságainak ismeretében. NCM üzemmód alkalmazásakor – optimális esetben – a tű nem ér hozzá a felszínhez. Hogy ez a kritérium a hirtelen topográfiai változásoknál, meredek éleknél, nagyméretű szemcséknél is teljesüljön, kulcsfontosságú a bázis-felszín távolság, vagyis a potenciálgörbe megfelelő tartományának kiválasztása, ahol a tű a felszíntől elég messze van, hogy hirtelen topográfiai változásoknál ne ütközzön a felszínbe, de elég közel van, hogy a felszín finom struktúráját képes legyen követni. További probléma, hogy ehhez a visszacsatolás időállandójának nagyon kicsinek kell lennie, ami gerjedéshez vezethet. A nehézségek ellenére a gyűrű és a kemény struktúra egyidejű leképezése hosszas, alapos optimalizálással megvalósítható. TM üzemmódban ugyanakkor a tű jelentős energiát hordoz, ami elegendő lehet a rosszul kötött részecskék elmozdításához, így a tű rezgési amplitúdójának csökkenését a kemény felszínnel történő erős taszító kölcsönhatás okozza. Ezért a kemény felszín leképezése szempontjából e porszerű szemcsék jelenlétére az üzemmód érzéketlen

marad. Mindezek alapján a TM üzemmód alkalmas apró szemcséjű törmelékkel/porral borított kemény felszíni struktúrák leképezésére a minta fizikai vagy kémiai megtisztítása nélkül. Megfigyeléseimet Kokavecz János az AFM működésének számítógépes szimulációjával támasztotta alá (35. ábra) [119].

Összegezve: kontakt, NCM és TM AFM üzemmódokkal vizsgáltam grafit ablációval kialakított, a felszínhez gyengén kötött, porszerű anyagot. Megmutattam, hogy az NCM üzemmód alkalmas ilyen struktúrák leképezésére, míg a TM üzemmód érzéketlen a jelenlétére. Eredményeim alapján a NCM üzemmód alkalmas a vizsgálat szempontjából a szénszemcsékhez igen hasonló, tetszőleges felszínen fiziszorbeált óriásmolekulák leképezésére azok elmozdítása nélkül, míg az e célra jelenleg elterjedten alkalmazott TM üzemmód esetén a vizsgált objektum elmozdítása/sérülése nem zárható ki.



35. ábra: AFM működésének számítógépes szimulációja porszerű, gyengén kötött részecske leképezésére: a) a modell struktúra: golyó kemény felszínen; b) számított vonalprofil a modellstruktúra TM (kopogtató) üzemmódú leképezése esetén, tetszőleges értékkel eltolva: az üzemmód a részecske jelenlétére érzéketlen; c) számított vonalprofil a modell struktúra NCM üzemmódú leképezése esetén, tetszőleges értékkel eltolva: a részecske látható (a kiszélesedést a túl nem-pontszerű jellege okozza).

4. TÉZISSZERŰ ÖSSZEFOGLALÁS

1. Az atomi erő mikroszkóp leképezési hibáit nagyorientáltságú pirolitikus grafit felszínen oxidatív maratással létrehozott egy atomi réteg mélységű, kör alakú struktúrákon vizsgálva kimutattam, hogy a detektor beállításának gyári hibája (ferdesége) kontakt üzemmódú vizsgálatok során leképezési hibákhoz vezet, mivel a laterális erő hamis topográfiai jelet indukál. Bebizonyítottam, hogy a leképezési hibák csak elhanyagolható ($< 2.5\%$) változást okoznak a rugólemez tűnyomásában a maratási gödrök vizsgálata során [113].
2. Súrlódási és adhéziós erőket atomi erő mikroszkóp laterális erő és lokális erő spektroszkópia üzemmódjaival vizsgálva a bázissíkhoz képest $\sim 100\%$ -al megnövekedett súrlódási erőt figyeltem meg a maratási gödrök peremén (merőleges be- és kilépéskor). Ezt az adhéziós erő $\sim 20\%$ -os, valamint a súrlódási együttható $\sim 80\%$ -os megnövekedése okozza. Nagy számú AFM tüvel elvégzett vizsgálatok az adatok igen nagy, ám szignifikáns szórását mutatták, amit a tűk sugarának a nominális értéktől való jelentős eltéréseivel és a szubstruktúrák különbözőségével magyaráztam [113].
3. Vizsgáltam a makroszkopikus esetben ismert topográfia-indukált laterális erő jelek megjelenését 0.336 nanométeres lépcső struktúrákon. Kimutattam e jelek koszinuszos függését a pásztázási irány és a lépcső normálisa által bezárt szögtől. Bebizonyítottam, hogy a topográfia indukált laterális erő jelek szögfüggése jól modellezhető a struktúra normálisával megegyező irányú kényszererő feltételezésével [113, 117].
4. Nem topográfiai eredetű karimákat figyeltem meg a maratási gödrök peremein alacsony amplitúdó rezonancia üzemmódú vizsgálat során. Bebizonyítottam, hogy a karimák a peremeken ébredő, megnövekedett vonzó erőnek tulajdoníthatók. Ez alapján az alacsony amplitúdó rezonancia üzemmódot (NCM) is a kémiai változásokra érzékeny AFM üzemmódok közé sorolom. [117]
5. 193 nm hullámhosszúságú ArF excimer lézer impulzussorozatokkal végzett abláció után visszamaradt felszíni struktúrákat vizsgálva atomi erő mikroszkópiával meghatároztam a létrehozott struktúra mélységének lézer energiasűrűség függését. A soklövéses anyageltávolítási küszöböt 0.36 J/cm^2

értéknek állapítottam meg, mely alacsonyabb az egy lövéses ablációra meghatározott értéknél. Magasabb energiasűrűségek esetén egy gyűrűszerű képződményt figyeltem meg az anyageltávolítással létrejött gödör körül. Raman spektroszkópiás mérések szerint ennek a gyűrűnek az anyaga turbostratikus szén. A gödör alján – 0.6 J/cm^2 energiasűrűség felett – egy amorf réteg jön létre; vastagságát 2 J/cm^2 energiasűrűségnél öt impulzus után 300 nm-nek becsültem. A módosított réteg rögtön az első lövés után kialakul, és 650° C hőmérsékleten 30 percig kifűtve epitaxiálisan visszaépül grafittá. Megbecsülve a módosított réteg sűrűségét, irodalmi források alapján az sp^3 hibridizált szénatomok koncentrációját ~50%-nak találtam, amiből arra következtettem, hogy anyaga gyémántszerű szén [114, 115].

6. Grafit felszín 193 nm és 248 nm hullámhosszúságú ArF és KrF excimer lézerek egyes impulzusaival végzett besugárzásának összehasonlító vizsgálatát végeztem el. Atomi erő mikroszkópiás mérésekkel KrF lézeres besugárzás esetén a gödör körül megjelenő gyűrű kialakulásának küszöb energiasűrűségét $\sim 6 \text{ J/cm}^2$ értéknél állapítottam meg. E felett a gyűrű átmérője lineárisan függ a besugárzó energiasűrűségtől. Raman spektroszkópiás mérésekkel turbostratikus szén jelenlétét mutattam ki a struktúrák alján, melyek szerkezete függ mind a hullámhossztól, mind a besugárzó energiasűrűségtől. A KrF lézerrel létrehozott réteg krisztallit bázissík korrelációhossza kisebb, különösen alacsony energiasűrűségek esetén. A Raman spektrumok analíziséből származtatható tulajdonságok telítődést mutatnak $\sim 6 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség felett. A gyűrű spektruma szerint az a struktúra alján megfigyelt módosított réteg anyagához hasonlít, míg az egyenletes eloszlással visszahulló törmelék amorf szén. Hipotézist állítottam fel a gyűrű kialakulására, mely szerint az a lézerimpulzus hatására megolvadt szén kifröccsenéséből származik [118].
7. A gyűrű anyagának atomi erő mikroszkópiás vizsgálata alapján kimutattam az alacsony amplitúdó rezonancia üzemmód alkalmasságát porszerű, a felszínhez gyengén kötött anyag leképezésére, míg a kopogtató üzemmódot alkalmasnak találtam a kemény felszín leképezésére annak fizikai vagy kémiai módszerekkel való megtisztítása nélkül [119].

5. SUMMARY

Materials science gives one of the most important scientific support for our revolutionary technological development. In the frame of the materials science various subjects of chemistry, physics and engineering are comprised, including the topics of laser surface modification and surface characterization.

Atomic force microscopy (AFM) is a new method in the field of materials surface characterization. The commercial available systems are widely used in various fields including biology, chemistry and physics. Even so, there are still open questions in the interpretation of the near atomic scale images. In order to study the imaging properties of the various working modes on atomic (nm) scales a well known model structure is required.

Pulsed laser treating of surfaces can result in both topographical and structural changes of the target material. Irradiation of graphite surfaces were investigated in IR, visible and near UV laser wavelength and wide pulse length regime in order to realize the thermodynamical melt phase of carbon. However, only a very limited number of experiments were performed on the characterization of far UV excimer laser irradiated graphite surfaces.

The graphite, or the quasi-single-crystal highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) has significant importance for test surface characterization experiments. The well-known (atomic) structure of the graphite layer and the monolayer deep, nm-scale circular holes (etch pits) on HOPG surfaces are ideal model structures for the investigation of the imaging features of the different AFM working modes.

In this work results on testing of different working modes of atomic force microscopy on etch pits on HOPG surfaces, and characterization of far UV excimer laser irradiated graphite surfaces are presented. The characterization of the laser treatments took place by atomic force microscopy and micro-Raman spectroscopy.

Results: By using contact constant force AFM imaging mode, the analysis of the recorded topography, sensor and lateral force images resulted in observation of an artifact, caused by the tilting of the built-in photodetector. It has been shown that this artifact and the non-infinitesimal time constant of the feedback circuit lead to a negligible ($< 2.5 \%$) change in the constant spring force.

Adhesion and friction forces have been studied by lateral force and local force spectroscopy working modes of an atomic force microscope. An increase in the friction force can be observed at the etch pit edges with a value of $\sim 100\%$ related to the basal plane. This increase originates from the $\sim 20\%$ higher adhesion force and $\sim 80\%$ higher friction coefficient at the edge sites. The high standard deviation of the adhesion force data measured by using numerous different tips, reflects the importance of the substructures of the tip apex.

The topography-induced lateral force signals have been studied on 0.366 nm stair structures. A cosinusoidal function of this force on the normal of the stair structure relative to the scanning direction has been explored, verifying the hypothesis that the topography-induced lateral force signal can be modelled by assuming a normal constraining force on the edges.

Comparison of non-contact and tapping mode measurements on the etch pits has revealed a non-topography originated rim-structure on the edges. It has been shown that the rims originate from the increased attractive force at these sites. In such a way, as the carbon atoms at the edges exhibit different electronic and such chemical state compared to the basal plane, the chemical sensitivity of the non-contact imaging mode has been demonstrated.

Pulse trains of an ArF excimer laser (wavelength: 193 nm, pulse length: ~ 15 ns) has been used to irradiate HOPG surfaces. The multishot ablation curve has been recorded; the ablation threshold has been found at 0.36 J/cm^2 laser fluence. At higher fluences ($>0.6 \text{ J/cm}^2$) a ring-like structure appears around the laser ablated hole. This ring consists of turbostratical carbon as revealed by the Raman spectra. Over 0.6 J/cm^2 fluence an amorphous carbon layer is formed on the bottom of the holes. The thickness of this layer has been estimated to be 300 nm at 2 J/cm^2 laser fluence. The modified layer can be observed after the very first shot and recovers to graphite when annealed at 650°C for 30 min, in ambient atmosphere. By estimating the density of the modified layer, using the known relation between the density and the hybridised state ratio from the literature, the sp^3 fraction of the layer has been found to be $\sim 50\%$, so the layer consists of diamond-like carbon.

Single pulses of KrF (wavelength: 248 nm, pulse length: ~ 15 ns) and ArF excimer lasers have been applied to irradiate HOPG surfaces in a fluence region of

0.2 - 15 J/cm². For KrF laser irradiation the threshold of the ring formation around the hole has been found at ~6 J/cm² laser fluence. Above the threshold the diameter of the ring depends linearly on the laser fluence.

The Raman spectra reveal the presence of a turbostratical carbon layer at the bottom of the holes. The spectra show dependence on the treating laser fluence and wavelength. The basal plane coherence length of the crystallites of the turbostratical layers formed by 248 nm irradiation are shorter than that of the ArF treated ones. The properties determined by the analysis of the spectra show saturation above 6 J/cm² laser fluence. The spectra of the ring structure around the holes are similar to the spectra measured in the bottom of the holes (turbostratical) while the spectra of the homogeneously distributed debris reveal amorphous carbon.

A hypothesis is given for the ring formation based on the two paragraphs above: the ring is formed by the squirt of the laser-melted carbon.

Atomic force microscope study of the ring-like material has been shown that the low amplitude resonance (non – contact) AFM working mode is suitable for the imaging of dust-like, poorly bound materials on hard surfaces while the tapping mode records the hard surface beneath the physisorbed material rendering any physical or chemical cleaning needless.

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondok mindazoknak, akik segítették tudományos kutatómunkámat: Bor Zsolt akadémikusnak, mert lehetővé tette , hogy a vezetése alatt álló tanszéken dolgozzak, Heszler Péternek a témavezetésben gyakorolt erélyéért, Szörényi Tamásnak és Hopp Bélának a kutatólaboratóriumok, lézerek és felszerelések használatáért valamint az értékes tanácsokért, Kántor Zoltánnak, Vinkó Józsefnek a fizikai realitás esetenkénti kérlelhetetlen megvilágításáért, valamint a Tanszék minden dolgozójának segítségükért és támogatásukért.

7. A TÉZISEK ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK

1. Á. Mechler, P. Heszler, C. T. Reimann, K. Révész and Z. Bor: *Cantilever flexure, adhesive-attractive and frictive force measurements on highly oriented pyrolytic graphite by scanning force microscopy*, Vacuum **50** (3-4), 281 (1998)
2. Á. Mechler, P. Heszler, Z. Kántor, T. Szörényi and Zs. Bor: *Diamond-like carbon layer formation on graphite by excimer laser irradiation*, Appl. Phys. A **66**, 659 (1998)
3. Á. Mechler, P. Heszler, Z. Kántor, T. Szörényi, Zs. Bor: *Excimer laser irradiation induced formation of diamond-like carbon layer on graphite*, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 174 (1999)
4. P. Heszler, K. Révész, C.T. Reimann, Á. Mechler and Z. Bor: *Enhanced frictive, adhesive and attractive forces imaged at etch pit edges on highly oriented pyrolytic graphite by scanning force microscopy*, Nanotechnology **11**, 37 (2000)
5. Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi, Z. Bor: *Raman spectroscopic and atomic force microscopic study of graphite ablation at 193 and 248 nm*, Appl. Surf. Sci. **154-155**, 22 (2000)
6. Á. Mechler, J. Kokavecz, P. Heszler: *The observability of poorly bound powder-like material on hard surface by atomic force microscopy*, submitted to Physica E

8. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Bevezetés a szilárdtest-fizikába, C. Kittel, Műszaki könyvkiadó, Budapest (1981)
- [2] Chemistry and Physics of Carbon, Volume 11, ed. P. Walker and P. Thrower, Marcel Dekker (1973)
- [3] G. R. Hennig, J. Chem. Phys. **40**, 2877 (1964)
- [4] R. T. Yang, C. Wong, J. Chem. Phys. **75** (9), 4471 (1981)
- [5] A. Tracz, G. Wegener, J. P. Rabe, Langmuir **9**, 3033 (1993)
- [6] F. P. Bundy, J. Chem. Phys. **38**, 631 (1963)
- [7] D. J. Erskine and W. J. Nellis, Nature **349**, 317 (1991)
- [8] R. Oshima, M. Togaya, K. Hattori, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L440 (1994)
- [9] M. P. Grumbach, R. M. Martin, Phys. Rev. B **54** (22), 15730 (1996)
- [10] H. R. Leider, O. H. Krikorian and D. A. Young, Carbon **11**, 555 (1973)
- [11] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985)
- [12] A. F. Hebard, Annu. Rev. Mater. Sci. **23**, 159 (1993)
- [13] W. Krätschmer, D. R. Huffman, Carbon **30** (8), 1143 (1992)
- [14] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991)
- [15] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. van Tendeloo, S. Amellinckx, J. van Landuyt, Chem. Phys. Lett. **223**, 329 (1994)
- [16] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science **273**, 483 (1996)
- [17] L. P. Biró, G. I. Márk, J. Gyulai, K. Havancsák, S. Lipp, Ch. Lehrer, L. Frey, H. Ryssel, Nucl. Inst. Meth. B **147**, 142 (1999)
- [18] D. S. Knight, W. B. White, J. Mater. Res., **4** (2), 385 (1989)
- [19] X. J. Ning, P. Pirouz, K. P. D. Lagerlot, J. DiCarlo, J. Mater. Res. **5** (12), 2865 (1990)
- [20] B. Oral, M. Ece, T. Rogelet, Z. M. Yu, Diamond and Rel. Mat. **2**, 225 (1993)
- [21] J. C. Angus and C.C. Hayman, Science **241**, 913 (1988)
- [22] J. Fink, Th. Muller-Heinzerling, J. Pfluger, B. Scheerer, B. Dichler, P. Koidl, A.

- Bubenzer and R. E. Sah, Phys. Rev. B **30**, 4713 (1984)
- [23] F. W. Smith, J. Appl. Phys. **55**, 764 (1984)
- [24] Synthetic Diamond: Emerging Science and Technology, Eds. K. E. Spear and J. P. Dismukes, John Wiley and Sons, INC., New York, Singapore, (1994)
- [25] Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Eds. D. B. Chrisey and G. K. Hubler, John Wiley and Sons, INC., New York, Singapore, (1994)
- [26] J.J.Cuomo, D. L. Pappas, J. Bruley, J. P. Doyle and K. L. Saenger, J. Appl. Phys. **70**, 1706 (1991)
- [27] Diamond Chemical Vapour Deposition, ed. H. Liu and D. S. Dandy, Noyes Publications, New Jersey (1995)
- [28] J. Singh, J. Mater. Sci. **29** (10) 2761 (1994)
- [29] H. J. Scheibe, P. Siemroth, B. Schöneich and A. Mucha, Diamond and Related Materials **1**, 98 (1992)
- [30] E. Pascual, C. Serra, J. Esteve and E. Bertran, Surface and Coatings Technology **47**, 263 (1991)
- [31] O. Stenzel, G. Schaarschmidt, M. Vogel, R. Petrich, F. Wolf, T. Wallendorf, F. Scholze and W. Scharff, Diamond and Related Materials **1**, 98 (1992)
- [32] A. J. White and W. I. Milne, Diamond and Related Materials **2**, 255 (1993)
- [33] S. R. Kasi, H. Kang and J. W. Rabalais, J. Chem. Phys. **88**, 5914 (1988)
- [34] F. Demichelis, C. F. Pirri, A. Tagliaferro, G. Benedetto, L. Boarino, R. Spagnolo, E. Dunlop, J. Haupt and W. Gissler, Diamond and Related Materials **2**, 890 (1993)
- [35] D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J. J. Cuomo, T. Gu and R. W. Collins: J. Appl. Phys. **71**, 5675 (1992)
- [36] F. Xiong, Y. Y. Wang and R. P. H. Chang, Phys. Rev. B. **48**, 8016 (1993)
- [37] C. B. Collins, F. Davanloo, E. M. Juengerman, D. R. Jander and T. J. Lee, Surf. and Coatings Tech. **47**, 244 (1991)
- [38] E. B. D. Bourdon, W. W. Duley, A. P. Jones and R. H. Prince, Surf. and Coatings Tech. **47**, 509 (1991)
- [39] F.Kokai, Y. Koga, R. B. Heimann, Appl. Surf. Sci. **96—98** 261 (1996)
- [40] S. Speck, J. Steinbeck, M. S. Dresselhaus, J.Mater. Res. **5**, 980 (1990)
- [41] P. Quian, L. P. Lu, P. Y. Li, L. Lu, W. Cui, M. Ma: Journal of Nuclear Materials **212-215** 1183 (1994)

- [42] R. Windholz and P. A. Molian, J. of Mat. Sci. **32**, 4295 (1997)
- [43] A. M. Malvezzi, N. Bloembergen and C. Y. Huang, Phys. Rev. Lett. **57** (1), 146 (1986)
- [44] D. H. Reitze, X. Wang, H. Ahn, M. C. Downer, Phys. Rev. B **40** (17), 11986 (1989)
- [45] D. H. Reitze, H. Ahn, M. C. Downer, Phys. Rev. B **45** (6), 2677 (1992)
- [46] E. Sutcliffe and R. Srinivasan, J. Appl. Phys. **60**, 3315 (1986)
- [47] S. Küper, M. Stuke, Appl. Phys. B **44**, 199 (1987)
- [48] P. Heszler, B. Hopp, E. Homolya, Zs. Bor, Spectrochimica Acta **48A** (1), 41 (1992)
- [49] R. Srinivasan, V. Mayne-Banton, Appl. Phys. Lett. **41**, 576 (1982)
- [50] R. Srinivasan, Science **234**, 559 (1986)
- [51] J. H. Brannon, J. R. Lankard, A. I. Baise, F. Burns and J. Kaufmann, J. Appl. Phys. **58** (5), 2036 (1985)
- [52] C. Momma, S. Nolte, B. N. Chickov, F. V. Alvensleben and A. Tünnermann, App. Surf. Sci. **109-110** 15 (1997)
- [53] R. Kelly, A. Miotello, B. Braren, C. E. Otis, Appl. Phys. Lett. **60** (24), 2980 (1992)
- [54] G. Braunstein, J. Steinbeck, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, B. S. Elman, T. Venkatesan, B. Wilkens, D. C. Jacobson, in *Beam-Solid Interactions and Phase Transformations*, ed. H. Kurz, G. L. Olsen, J. M. Poate, MRS Symp. Proc. **51**, MRS, Pittsburgh (1986)
- [55] M. Bonelli, A. Miotello, P. M. Ossi, A. Pessi, S. Gialanella, Phys. Rev. B **59** (21), 13513 (1999)
- [56] T. Venkatesan, D. C. Jacobson, J. M. Gibson, B. S. Elman, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **53** (4), 360 (1984)
- [57] V. P. Ageev, N. I. Chapliev, T. N. Glushko, T. V. Kononenko, A. V. Kuzmichov, A. A. Smolin, V. E. Strelnitsky, V. F. Dorfman, B. N. Pypkin, Surf. Coat. Tech. **47**, 269 (1991)
- [58] T. V. Kononenko, V. G. Ralchenko, E. D. Obratsova, V. I. Konov, Jayshree Seth, S. V. Babu, E. N. Loubnin, App. Surf. Sci. **86**, 234 (1995)
- [59] P. Tosin, W. Lüthy, H. P. Weber, Phys. Rev. B **53** (2), 543 (1996)

- [60] T. Dallas, M. Holtz, H. Ahn and M. C. Downer, Phys. Rev. B **49**, 796 (1994)
- [61] M. B. Agranat, S. I. Ashitkov, A. V. Kostankovskiĭ, V. E. Fortov, S. I. Anisimov, and P. S. Kondratenko: JETP Lett. **66** (10), 699 (1997)
- [62] Sanjay Bhargava, H. D. Bist, A. V. Narlikar, S. B. Samanta, J. Narayan, H. B. Tripathi, J. Appl. Phys. **79** (4), 1917 (1996)
- [63] V. N. Apakina, A. L. Karuzskii, M. S. Kogan, A. V. Kvit, N. N. Melnik, Yu. A. Mityagin, V. N. Murzin, A. A. Orlikovsky, A. V. Perestronin, S. D. Tkachenko, N. A. Volchkov, Diamond and Rel. Mat. **6** 564 (1997)
- [64] K. Sinha, J. Menendez, O. F. Sankey, D. A. Johnson, W. J. Varhue, J. N. Kidder, P. W. Pastel, W. Lanford, Appl. Phys. Lett. **60** (5), 562 (1992)
- [65] L. C. Nistor, J. van Landuyt, V. G. Ralchenko, T. V. Kononenko, E. D. Obraztsova, V. E. Strel'nitsky, Appl. Phys. A **58**, 137 (1994)
- [66] G. S. Sandhu, B. Liu, N. R. Parikh, J. D. Hunn, M. L. Swanson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **162**, 189 (1990)
- [67] P. L. Silvestrelli, M. Parrinello, J. Appl. Phys. **83** (5), 2478 (1998)
- [68] T. Venkatesan, B. S. Elman, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. Appl. Phys. **56** (11), 3232 (1984)
- [69] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)
- [70] Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, ed. D. A. Bonnell, VCH Publishers, New York (1993)
- [71] Scanning Tunneling Microscopy, ed. R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, Springer-Verlag (1993)
- [72] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986)
- [73] F. London, Trans. Faraday Soc. **33**, 8-26 (1937)
- [74] H. C. Hamaker, Physica **4** 1058-1072 (1937)
- [75] E. M. Lifshitz, Soviet Physics JETP **2**, 73 (1956)
- [76] Intermolecular and surface forces, Jacob N. Israelachvili, Academic Press, London (1985)
- [77] Encyclopedia of materials characterization, ed. C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Boston (1992)
- [78] M. Labardi, M. Allegrini, M. Salerno, C. Frediani, C. Ascoli, Appl. Phys. A **59**, 3 (1994)

- [79] C. Ascoli, F. Dinelli, C. Frediani, D. Petracchi, M. Salerno, M. Labardi, M. Allegrini, F. Fuso, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (3), 1642 (1993)
- [80] B. Bhushan, J. Ruan, ASME J. Tribology **116**, 389 (1994)
- [81] J-A. Ruan, B. Bhushan, J. Appl. Phys. **76** (12), 8117 (1994)
- [82] M. Binggeli, R. Christoph, H.-E. Hintermann, J. Colchero and O. Marti, Nanotechnology **4**, 59 (1993)
- [83] C. M. Mate, Wear **168**, 17 (1993)
- [84] N. Sasaki, K. Kobayashi, M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **35** 3700 (1996)
- [85] C. A. J. Putman, M. Igarashi, R. Kaneko, Appl. Phys. Lett. **66** (23), 3221 (1995)
- [86] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **59** 1942 (1987)
- [87] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A Noy, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, Science **265** 2071 (1994)
- [88] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, Surf. Sci. Lett. **290**, L688 (1993)
- [89] J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, R. G. Winkler, P. Reineker, O. Marti, Langmuir **13**, 4699 (1997)
- [90] A. Kühle, A. H. Sørensen and J. Bohr, J. Appl. Phys. **81** 6562 (1997).
- [91] O. P. Behrend, F. Oulevey, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, G. Gremaud and N. A. Burnham, Appl. Phys. A **66** S219 (1998)
- [92] P. Maivald, H. J. Butt, S. A. C. Gould, C. B. Prater, B. Drake, J. A. Gurley, V. B. Elings, P. K. Hansma, Nanotechnology **2** 103 (1991)
- [93] Szilárdtestek felületfizikája, ed. Giber János, Műszaki könyvkiadó, Budapest (1987)
- [94] C. T. Reimann, P. A. Sullivan, A. Türpitz, S. Altmann, A. P. Quist, A. Bergman, S. O. Oscarsson, B. U. R. Sundqvist, P. Håkanasson, Surf. Sci. **341**, L1019 (1995)
- [95] S. Ozeki, T. Ito, K. Uozumi, I. Nishio, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3772 (1996)
- [96] H. Park, Y.-K. Hong, J. S. Kim, C. Park, J. K. Kim, Appl. Phys. Lett. **69** (6), 779 (1996)
- [97] T. Yoshitake, T. Nishiyama, H. Aoki, K. Suizu, K. Takahashi, K. Nagayama, Appl. Surf. Sci. **141**, 129 (1999)
- [98] P. V. Huong, Diamond and Rel. Mat. **1**, 33 (1991)
- [99] F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. **53** 1126 (1970)

- [100] R. Niclow, N. Wakabayashi, H. G. Smith, Phys. Rev. B **5** 4951 (1972)
- [101] S. Y. Leung, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Physica **105B** 375 (1981)
- [102] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, J. Non-Crist. Solids **227-230** 1083 (1998)
- [103] T. Tanabe, K. Niwase, N. Tsukada and E. Kuramoto, Journal of Nuclear Materials **191-194**, 330 (1992)
- [104] M. A. Capano, N. T. McDevitt, R. K. Singh, F. Quian, J. Vac. Sci. Technol. A **14** (2), 431 (1996)
- [105] C. Mößner, P. Grant, H. Tran, G. Clarke, D. J. Lockwood, H. J. Labbé, B. Mason, I. Sproule, Thin Solid Films **317** (1-2), 397 (1998)
- [106] M. Ramsteiner, J. Wagner, Appl. Phys. Lett. **51**, 1355 (1987)
- [107] L. Abello, G. Lucazeau, B. André, Th. Priem, Diamond and Rel. Mat. **1**, 512 (1992)
- [108] B. S. Elman, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, T. Venkatesan, B. Wilkens, J. Appl. Phys. **56** (7), 2114 (1984)
- [109] H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada, Nature **367**, 148 (1994)
- [110] Th. Stifter, E. Weilandt, O. Marti, S. Hild, Appl. Phys. A **66**, S597 (1998)
- [111] F. Xiong, Y. Y. Wang, R. P. H. Chang, Phys. Rev. B **48**, 8016 (1993)
- [112] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, H. J. Scheibe, S. Voellmar, B. Schultrich, A. Breskin, R. Chechik, E. Shefer, D. Bacon, R. R. Kalish, A. Hoffman, Diamond Rel. Mat. **6**, 687 (1997)
- [113] Á. Mechler, P. Heszler, C. T. Reimann, K. Révész and Z. Bor, Vacuum **50** (3-4), 281 (1998)
- [114] Á. Mechler, P. Heszler, Z. Kántor, T. Szörényi and Zs. Bor, Appl. Phys. A **66**, 659 (1998)
- [115] Á. Mechler, P. Heszler, Z. Kántor, T. Szörényi, Zs. Bor, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 174 (1999)
- [116] Zs. Márton, P. Heszler, Á. Mechler, B. Hopp, Z. Kántor, Zs. Bor, Appl. Phys. A **69**, S133 (1999)
- [117] P. Heszler, K. Révész, C.T. Reimann, Á. Mechler and Z. Bor, Nanotechnology **11**, 37 (2000)

[118] Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi, Z. Bor, Appl. Surf. Sci. **154-155**, 22 (2000)

[119] Á. Mechler, J. Kokavecz, P. Heszler, submitted to Physica E